ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



49. BAND HEFT 3 JUNI 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Carl Schott und *H.-J. Schumacher*, Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte photochemische Oxydation von Tetrachloräthylen. (Mit 1 Abbildung im Text.) (Eingegangen am 8. 5. 41.)

A. van Itterbeek und *J. Borghs*, Messungen über die VAN DER WAALSsche Adsorption von Gasen (H_2, D_2, CH_4, N_2 und Ne) an Nickelplättchen. (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 7. 5. 41.)

A. Eucken und *B. Sarstedt*, Zur Kenntnis der Molwärme organischer Dämpfe. I. Das Meßverfahren und vorläufige Ergebnisse. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 10. 5. 41.)

R. Suhrmann und *P. Klein*, Über die Struktur der 2. *GH*.-Oberschwingung und die Ermittlung integraler Extinktionsäquivalente flüssiger, aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe im Ultrarotspektrum. (Mit 16 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 20. 5. 41.)

K. Weber, Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Lumineszenz des Luzigenins. I. (Mit 9 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 5. 41.)

H. Gerding, Die RAMAN-Spektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jod-Verbindung des Aluminiums.

K. F. Buschmann und *K. Schäfer*, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. Untersuchung der Anregbarkeit verschiedener Normalschwingungen auf Grund exakter Schalldispersionsmessungen.

Ernst Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchung über den Feinbau von Gläsern. IV. Mitteilung. Änderung des Feinbaus innerhalb des Systems P_2O_5-ZnO.

C. Weygand, Über krislallin-flüssig auftretende aliphatische Monocarbonsäuren.

Werner Kuhn, *Hans Martin* und *K. H. Eldau*, Anreichung der Chlorisotopen durch Bestrahlung von Chlordioxyd bei niedrigem Druck. (Eingegangen am 19. 6. 41.) (Mit 5 Abbildungen im Text).

B. Baule, *C. Kratky* und *R. Treer*, Der molekulare Aufbau der Hydratzellulose. Die Einführung der Blättenmizelle in der Theorie der Deformationsvorgänge. (Mit 13 Abbildungen im Text). (Eingegangen am 23. 6. 41).

R. Fricke, *Th. Schoon*, *W. Schröder*. Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlungsreihe γ-Fe OOH, $\gamma-Fe_2O_3-\alpha-Fe_2O_3$. (Mit 6 Abbildungen im Text). (Eingegangen am 23. 6. 41).

Die photochemische Chlorierung und die durch Chlor sensibilisierte photochemische Oxydation von Tetrachloräthylen.

Von

Carl Schott[1]) und **H.-J. Schumacher.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 41.)

Es wird die photochemische Chlorierung und die sensibilisierte Oxydation von Tetrachloräthylen eingehend untersucht.

Die Bildung von Hexachloräthan erfolgt nach der Gleichung $d[C_2Cl_6]/dt = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2]$. Die Quantenausbeute der Reaktion beträgt bei 80° C und Anwesenheit von 100 mm Chlor bei einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}6 \cdot 10^{12}\ h\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ 340 Moleküle/$h\nu$. Der Gesamtdruck und zugesetztes SO_2 beeinflussen die Reaktion nicht. Sauerstoff wirkt stark hemmend. Der Mechanismus der Reaktion wird angegeben.

Die sensibilisierte Oxydation des C_2Cl_4 erfolgt nach der Gleichung $\frac{dp}{dt} = \frac{[J_{\text{abs.}}][O_2]}{k' + k''[O_2]}$. Etwa 80% des C_2Cl_4 werden zu CCl_3COCl und 20% zu $COCl_2$ umgesetzt. Die Phosgenbildung nimmt mit steigender Temperatur langsam zu. Der Temperaturkoeffizient der Gesamtreaktion liegt bei etwa 1·0. Der Gesamtdruck hat nur einen sehr geringen Einfluß auf die Geschwindigkeit. Zusatz von C_2H_5OH hemmt die Reaktion stark. Die Quantenausbeute beträgt bei 60° C, einem Chlordruck von 100 mm, einem Sauerstoffdruck von 200 mm und einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}6 \cdot 10^{12}\ h\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ 230 Moleküle/$h\nu$.

Interessant ist, daß auch bei Anwesenheit von sehr wenig O_2, also unter Bedingungen, bei denen die sensibilisierte Oxydation nur mit sehr geringer Geschwindigkeit verläuft, die Chlorierung noch stark gehemmt wird.

Die Ergebnisse werden mit den bei den entsprechenden Reaktionen mit C_2HCl_5 erhaltenen verglichen. Es ist gelungen, ein Reaktionsschema aufzustellen, daß alle Erscheinungen in befriedigender Weise zu deuten gestattet.

Die Chlorierung und auch die photochemische Oxydation von Tetrachloräthylen wurden zuerst von R. G. Dickinson und J. L. Carrico[2]) untersucht. Da die Verfasser besonders im Hinblick auf die Oxydation noch viele Fragen offengelassen haben und weder in der Lage waren, eine Geschwindigkeitsgleichung anzugeben noch bestimmte Angaben über den Reaktionsmechanismus zu machen, ist die Reaktion von uns nochmals genauer untersucht worden. Es erwies sich

[1]) D 30. [2]) R. G. Dickinson und J. L. Carrico, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1473.

ferner als notwendig, auch die reine Chlorierung in dem für die Oxydation gewählten Temperaturbereich nochmals durchzumessen, denn auch hier scheinen die Angaben von DICKINSON und CARRICO nicht genügend vollständig zu sein, zumal dem von ihnen verwendeten Chlor stets etwas Sauerstoff beigemischt war.

Im folgenden wird zunächst über die reine Chlorierung berichtet und daran anschließend die sensibilisierte Oxydation behandelt.

A. Die Chlorierung von Tetrachloräthylen.

DICKINSON und CARRICO hatten für die Geschwindigkeit der Hexachloräthanbildung die Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k\,[J_{\text{abs.}}]^{1/2}\cdot[Cl_2]$$

angegeben. In der folgenden Arbeit sollten einmal diese Aussagen, die sich auf stark streuende Ergebnisse stützten, überprüft und dann vor allem der Mechanismus dieser Reaktion, dessen Kenntnis für die Erforschung der sensibilisierten Oxydation unerläßlich ist, aufgeklärt werden.

Die Apparatur.

Für die Chlorierung und die sensibilisierte Oxydation wurde die gleiche Apparatur verwendet. Sie war im Prinzip so gebaut, wie sie von MÜLLER und SCHUMACHER[1]) an anderer Stelle eingehend beschrieben ist.

Das Reaktionsgefäß, ein zylindrisches Quarzgefäß mit planen Stirnwänden (Länge = 10 cm, Durchmesser = 5 cm), hatte einschließlich der Zuleitungen einen Inhalt von 175 cm^3. Die abschließenden Glasventile, die Zuleitungen und das Quarzspiralmanometer wurden elektrisch geheizt und auf Reaktionstemperatur gebracht. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe von Heraeus, Hanau, die in end-on-Stellung brannte und konstant mit 120 Volt und 1·7 A belastet wurde. Mit Hilfe der Schottfilter BG 12 und GG 3 wurde aus einem homogenen, schwach konvergenten Strahlenbündel die Wellenlänge 436 mμ herausgefiltert. Die Lichtintensität wurde mit einer Thermosäule gemessen, die gegen eine Kohlenfadenlampe des Bureau of Standard, Washington D. C., geeicht war. Die Intensität des in das Reaktionsgefäß eindringenden Lichtes, J_0, betrug $1{\cdot}84\cdot10^{15}\,h\nu$/sec.

---

[1]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285.

Darstellung und Reinigung der Gase.

Das Tetrachloräthylen war ein Produkt der Firma Wacker, München. Es wurde fraktioniert destilliert und anschließend im Hochvakuum vom Sauerstoff befreit. Das Chlor wurde einer Bombe entnommen, mit Schwefelsäure getrocknet, verflüssigt und im Hochvakuum durch mehrmalige fraktionierte Destillation gereinigt.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Die Versuche wurden zwischen 80° und 100° C durchgeführt. In diesem Temperaturgebiet findet noch keine merkliche thermische Reaktion statt, auch ist nach dem Belichten keine Dunkelreaktion feststellbar. Die angegebenen Versuchstemperaturen erlaubten die Verwendung größerer Drucke von Tetrachloräthylen und vermieden eine Kondensation des gebildeten Hexachloräthans.

Die Versuche waren reproduzierbar. Eine zeitweise beobachtete Induktionsperiode war dadurch bedingt, daß beim Abschmelzen der Analysenfalle Spuren von Sauerstoff in die Apparatur gelangten.

Die Lichtreaktion verlief mit einer Druckabnahme gemäß der Bruttogleichung:

$$C_2Cl_4 + Cl_2 + h\nu = C_2Cl_6.$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit ergab sich also aus der Druckänderung und konnte manometrisch verfolgt werden. Wie die Versuche zeigten, entsprach die Druckabnahme nach Reaktionsende der ursprünglich vorhandenen Menge Tetrachloräthylen. Zunächst seien einige Versuche wiedergegeben, die die von Dickinson und Carrico angegebene Geschwindigkeitsgleichung bestätigen.

In den Tabellen bedeuten P den Gesamtdruck, C_2Cl_4 den Druck an Tetrachloräthylen, Cl_2 den Druck des Chlors in mm Hg bei Versuchstemperatur, $\Sigma\Delta t$ die Reaktionszeit in Minuten, $\Delta p/\Delta t$ die Druckabnahme je Minute und T die Temperatur in Grad C. k ist die Geschwindigkeitskonstante, die von Punkt zu Punkt aus der Gleichung

$$-\frac{d[Cl_2]}{dt} = k[J_{\mathrm{abs.}}]^{1/2} \cdot [Cl_2]$$

berechnet wurde. Für $J_{\mathrm{abs.}}$ wurden die den Chlordrucken entsprechenden Prozente des absorbierten Lichtes eingesetzt.

Aus den Versuchen, deren anfänglicher Verlauf wiedergegeben ist, ist zu sehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Wurzel des absorbierten Lichtes und der 1. Potenz des Chlordruckes verläuft. Tetrachloräthylen hat bei höheren Drucken (etwa oberhalb von 10 mm) keinen Einfluß.

In Versuch Nr. 17 ist die Lichtintensität durch ein Drahtgitter um das 0·304 fache geschwächt worden. Bei Gültigkeit des $\sqrt{J}$-Gesetzes sollte die Geschwindigkeit in Versuch Nr. 17 im Vergleich zu der im Versuch Nr. 19 auf das $\sqrt{0·304} = 0·55$ fache absinken. Experimentell wurde ein Abfall auf die Hälfte gefunden.

Nr. 19. $T = 80°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 24·1$ mm, $Cl_2 = 99·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	123·6	—
1	122·1	1·50
2	120·7	1·40
3	119·3	1·40
4	118·0	1·30

Nr. 17. $T = 80°$ C, $J' = 0·304 \cdot J_0$.
$C_2Cl_4 = 12·7$ mm, $Cl_2 = 109·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	122·2	—
2	120·6	0·80
4	119·1	0·75
6	117·9	0·60

Nr. 10. $T = 80°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 12·6$ mm, $Cl_2 = 25·7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	38·3	—
2	37·8	—
4	37·4	4·3
6	37·0	4·3
10	36·3	4·3

Nr. 14. $T = 80°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 38·7$ mm, $Cl_2 = 161·2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	199·9	—
0·5	198·1	4·6
1·0	196·4	4·5
2·0	193·3	4·3

Nr. 15. $T = 80°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 37·4$ mm, $Cl_2 = 310·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	347·4	—
0·5	343·7	3·9
1·0	339·7	4·3
2·0	332·5	4·0
2·5	329·3	—

Nr. 16. $T = 80°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 37·6$ mm, $Cl_2 = 452·7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	490·3	—
0·5	483·8	4·0
1·0	477·8	3·8
1·5	472·3	3·8

Nr. 43. $T = 80°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 25·5$ mm, $Cl_2 = 99·9$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	125·4	—
2	123·1	3·0
4	121·0	2·9
6	119·0	2·7
8	117·0	2·9
10	115·1	2·9
12	113·3	2·8

$k_{\text{Mittel}} = 2·9 \cdot 10^{-3}$

Nr. 40. $T = 80°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 50·4$ mm, $Cl_2 = 100·2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	150·6	—
2	148·2	3·2
4	145·9	3·2
6	143·6	3·3
8	141·4	3·3
10	139·2	3·4
12	137·1	3·3
14	135·0	3·4

$k_{\text{Mittel}} = 3·3 \cdot 10^{-3}$

Die Versuche von Nr. 40 an wurden mit einer Lampe durchgeführt, deren Intensität etwas schwächer war, als die der vorher

benutzten. Hierdurch ist der tiefere Wert der Konstanten bei den Versuchen mit hoher Nummer zu erklären.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden einige Versuche bei 100° C durchgeführt.

Nr. 41. $T = 100°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 51·1$ mm, $Cl_2 = 100·1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	151·2	—
1	149·0	6·0
2	146·9	5·9
3	144·9	5·8
4	142·9	6·0
5	141·1	5·6
6	139·3	5·8
7	137·6	5·6
8	135·9	5·8

$k_{\text{Mittel}} = 5·8 \cdot 10^{-3}$

Nr. 42. $T = 100°$ C, J_0.
$C_2Cl_4 = 50·9$ mm, $Cl_2 = 100·2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$k \cdot 10^3$
0	151·1	—
1	148·9	6·0
2	146·8	6·0
3	144·8	5·8
4	142·8	6·0
5	140·9	5·9
6	139·0	6·0
7	137·2	5·9
8	135·5	5·8
9	133·8	5·9
10	132·2	5·8
12	129·2	5·7

$k_{\text{Mittel}} = 5·9 \cdot 10^{-3}$

Als Mittelwert der Konstanten aller bei 100° C durchgeführten Versuche ergab sich ein Wert von $5·8 \cdot 10^{-3}$, während der für die bei 80° C durchgeführten Versuche $3·3 \cdot 10^{-3}$ betrug. Hieraus ergibt sich ein Temperaturkoeffizient für 10° Temperaturerhöhung von

$$\left(\frac{5·8}{3·3}\right)^{1/2} = 1·76^{1/2} = 1·33.$$

Als Aktivierungsenergie für die Gesamtreaktion erhält man hieraus 7·35 kcal.

Die Quantenausbeute läßt sich leicht aus der gemessenen Lichtintensität, der Größe der Absorption und den experimentell bestimmten Geschwindigkeiten berechnen. Sie beträgt bei 80° C, einem Chlordruck von 100 mm, einem Tetrachloräthylendruck oberhalb von 10 mm *Hg* und einer absorbierten Lichtmenge von $1·6 \cdot 10^{12}\, h\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$ rund 340 Moleküle/$h\nu$.

Es wurden ferner einige Versuche mit SO_2-Zusatz (etwa 200 mm) durchgeführt, um zu sehen, ob hierdurch die Reaktion beeinflußt wird. SO_2 wurde deswegen gewählt, weil SO_2 bei Gegenwart von Cl_2 im Licht mit bestimmten Klassen von Kohlenwasserstoffen Reaktionen eingeht[1]). Unter den hier beschriebenen Versuchsbedingungen war jedoch kein Einfluß festzustellen.

[1]) C. F. Reed, USA.-Patent 2046090 (1936).

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Aus den Versuchen folgt, daß die in der Gasphase verlaufende photochemische Chlorierung von Tetrachloräthylen zu Hexachloräthan in homogener Reaktion über eine Kette verläuft. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich in Übereinstimmung mit den Angaben von Dickinson und Carrico durch die Gleichung

$$+\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[Cl_2]$$

wiedergeben. Bei 80° C, in Gegenwart von 100 mm Chlor und einer absorbierten Lichtenergie von $1{\cdot}6 \cdot 10^{12}\, h\nu/\text{sec} \cdot \text{cm}^3$, beträgt die Quantenausbeute 340 Moleküle/$h\nu$. Erhöhung des Gesamtdruckes und Zugabe von SO_2 beeinflussen die Reaktion nicht. Der Temperaturkoeffizient beträgt je 10° Temperaturerhöhung 1·33.

Unterhalb von etwa 10 mm Tetrachloräthylendruck läßt sich dessen Konzentration nicht mehr vernachlässigen, es gilt dann eine andere Gleichung, die noch die Konzentration des Tetrachloräthylens enthält. Die experimentellen Befunde lassen sich durch folgendes Reaktionsschema zwanglos erklären:

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl \qquad (1)$$

$$C_2Cl_4 + Cl = C_2Cl_5 \qquad (2)$$

$$C_2Cl_5 + Cl_2 = C_2Cl_6 + Cl \qquad (3)$$

$$2C_2Cl_5 = 2C_2Cl_4 + Cl_2 \qquad (4a)$$

oder

$$2C_2Cl_5 = C_2Cl_6 + C_2Cl_4. \qquad (4b)$$

Die Reaktionen (1) bis (4) führen zu der Geschwindigkeitsgleichung

$$+\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \cdot [J_{\text{abs.}}]^{1/2} \cdot [Cl_2],$$

die, wenn man $\frac{k_3}{\sqrt{k_4}}$ durch k ersetzt, mit der experimentell gefundenen Gleichung identisch wird.

Das angegebene Schema stimmt mit dem Mechanismus *A* von Dickinson und Carrico überein. Dickinson und Carrico konnten jedoch auf Grund ihrer Versuche nicht entscheiden, ob die Chlorierung über das Radikal C_2Cl_5 oder über Cl_3 führt. Abgesehen davon, daß der Ablauf zahlreicher analoger Reaktionen für das angegebene Schema spricht[1]), zeigt die im folgenden behandelte sensibilisierte Oxydation in eindeutiger Weise, daß das C_2Cl_5-Radikal als Zwischenprodukt auftritt.

---

[1]) H.-J. Schumacher, Z. angew. Ch. **49** (1936) 613; **53** (1940) 501.

Aus dem Temperaturkoeffizienten folgt, daß $q_3 - 1/2\, q_4$ einen Wert von 7·4 kcal hat. Da die Aktivierungsenergie der Reaktion (4) sicherlich sehr klein ist, so kommt der Reaktion (3) eine solche von etwa 8 kcal zu. Das ist ein Wert, der durchaus zu denen analoger Reaktionen paßt[1]).

Erwähnt soll noch werden, daß die photochemische Chlorierung des Pentachloräthans[2]) nach dem gleichen Gesetz und mit annähernd der gleichen Quantenausbeute verläuft, wie die hier behandelte Chlorierung des Tetrachloräthylens. Die Reaktionsmechanismen beider Reaktionen stimmen, wie nicht anders zu erwarten, weitgehend überein.

B. Die sensibilisierte Oxydation des Tetrachloräthylens.

Die folgende Untersuchung wurde in der eingangs beschriebenen Apparatur mit der gleichen, dort angegebenen Lichtintensität durchgeführt.

Vorversuche ergaben, daß die photochemische Chlorierung von Tetrachloräthylen durch geringe Mengen Sauerstoff stark gehemmt und durch große Mengen Sauerstoff nahezu völlig unterdrückt wird, während gleichzeitig eine sensibilisierte Oxydation stattfindet. Erst bei einem großen Wert des Verhältnisses Cl_2/O_2 macht sich die Chlorierung wieder bemerkbar.

Die durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Tetrachloräthylen verläuft in der Gasphase nach folgenden Bruttogleichungen:

$$2C_2Cl_4 + O_2 = 2CCl_3COCl \qquad \text{(a)}$$

und

$$C_2Cl_4 + O_2 = 2COCl_2. \qquad \text{(b)}$$

Bezogen auf Tetrachloräthylen erfolgt nach (a) eine Druckabnahme von 50%, während nach (b) keine Druckänderung auftritt. Das Verhältnis der nach (a) und (b) umgesetzten Mengen ließ sich dementsprechend in allen den Fällen aus dem Enddruck berechnen, in denen, wie durch Analyse der Reaktionsprodukte festzustellen war, kein Chlorverbrauch eingetreten war. Die Chlorierung verläuft naturgemäß ebenfalls unter Verminderung der Molzahl. Bei ihrer Nichtberücksichtigung würde eine zu große Druckabnahme für die Oxydation angesetzt werden. Im Falle einer merklichen Chlorierung mußte noch die infolge von Hydrolyse der Reaktionsprodukte entstandene

[1]) H.-J. SCHUMACHER, Z. angew. Ch. **53** (1940) 501. [2]) H.-J. SCHUMACHER und W. THÜRAUF, BODENSTEIN-Festschrift 1941.

und durch Titration bestimmte Säuremenge zur Festlegung der nach (a) und (b) umgesetzten Mengen herangezogen werden.

Die bei der Reaktion auftretende Druckverminderung wurde manometrisch verfolgt. Es war ferner möglich, die Reaktionsprodukte zum Zweck der Analyse in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle auszufrieren, die dann von der Apparatur abgeschmolzen und unter Jodkaliumlösung aufgebrochen wurde. Das durch das Chlor freigemachte Jod wurde mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung titriert. Die entstandene Säure wurde nach Zugabe von Kaliumjodat ebenfalls titrimetrisch bestimmt. Bezogen auf einen Teil Tetrachloräthylen entstehen bei Ablauf der Reaktion infolge von Hydrolyse nach (a) zwei, nach (b) vier Teile Säure.

Es zeigte sich, daß bei den bei 40° C durchgeführten Versuchen, die keinen Chlorverbrauch ergaben, durchschnittlich 81% des Tetrachloräthylens zu Trichloracethylchlorid und 19% zu Phosgen umgesetzt wurden. Von den Reaktionsprodukten bestanden dementsprechend rund 68% aus CCl_3COCl und 32% aus $COCl_2$. Mit steigender Temperatur nahm die Bildung von Phosgen langsam zu. Bei 60° C bestanden etwa 37% der Reaktionsprodukte aus Phosgen.

Darstellung und Reinigung der Gase.

Chlor und Tetrachloräthylen wurden, wie oben beschrieben, dargestellt und gereinigt. Der Sauerstoff wurde durch Elektrolyse von 30%iger Kalilauge gewonnen, durch einen mit Palladiumasbest gefüllten Ofen geleitet und über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Kohlendioxyd, das als Zusatzgas verwandt wurde, wurde aus Magnesit durch Erhitzen ausgetrieben, bei tiefer Temperatur sublimiert und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle aufbewahrt.

Die Versuche und ihre Ergebnisse.

Die Versuche wurden bei 40°, 60° und 80° C durchgeführt. Sie waren gut reproduzierbar. Einige Vorversuche zeigten, daß bei den gewählten Temperaturen keine thermische Reaktion stattfindet und nach dem Belichten keine Dunkelreaktion auftritt.

Die Bezeichnung in den folgenden Tabellen ist die gleiche, wie in den bei der Chlorierung angegebenen. Die Analysenergebnisse sind in Drucke mm *Hg* bei Versuchstemperatur umgerechnet. Die bei den 60°-Versuchen unter $\Delta p/\Delta t$ ber. aufgeführten Geschwindigkeits-

werte wurden mittels der Gleichung $\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{J_{abs.}[O_2]}{1200 + 35[O_2]}$ berechnet. In dieser Gleichung wurden die Sauerstoffdrucke in Millimeter *Hg* bei Versuchstemperatur und $J_{abs.}$ in Prozent von J_0 angegeben.

Der Einfluß des Chlors und der Lichtintensität.

Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluß die Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Nr. 64. J_0, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 40{,}6$ mm, $Cl_2 = 400·9$ mm, $O_2 = 200·9$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	642·4	—	
1	641·2	1·20	1·22
2	639·9	1·30	
3	638·6	1·30	
4	637·2	1·40	
6	634·6	1·30	
8	632·0	1·30	
10	629·4	1·30	
12	628·0	0·70	
14	626·7	0·65	

Nr. 65, $J' = 0·304 \cdot J_0$, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 39·9$ mm, $Cl_2 = 400·7$ mm, $O_2 = 201·8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	642·4	—	
10	638·5	0·39	0·37
15	636·5	0·40	
20	634·5	0·40	
25	632·5	0·40	
30	630·6	0·38	
35	629·3	0·26	
40	628·1	0·24	
45	626·6	0·30	

In Versuch Nr. 65 ist die Lichtintensität durch ein Drahtgitter um das 0·304fache geschwächt worden. Die Geschwindigkeit in Versuch Nr. 64 beträgt 1·30, die in Versuch Nr. 65 0·40 mm je Minute. Da 0·304 · 1·30 gleich 0·395 ist, folgt hieraus, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Lichtintensität direkt proportional ist.

Den Einfluß des Chlors geben folgende Versuche wieder.

Nr. 44. J_0, $T = 40°$ C, $C_2Cl_4 = 40·1$ mm, $Cl_2 = 102·4$ mm, $O_2 = 212·2$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	354·7	—
5	353·0	0·34
10	351·3	0·34
20	347·9	0·34
30	344·7	0·32
40	341·7	0·30
50	339·0	0·27
70	338·1	—

Titriert: 103·0 mm Cl_2, 94·3 mm Säure (aus dem Enddruck: 94 mm). Phosgen: 17%. (Diese Angabe, wie auch die unter den folgenden Versuchen, besagt, daß 17% des Tetrachloräthylens in Phosgen umgesetzt wurden. Die Reaktionsprodukte enthielten demnach 34 Teile $COCl_2$ und 83 Teile CCl_3COCl.)

Aus der Druckabnahme von 16·6 mm folgt, daß sich 33·2 mm Tetrachloräthylen zu Trichloracethylchlorid und 40·1 − 33·2 = 6·9 mm Tetrachloräthylen zu Phosgen umgesetzt haben. Daraus errechnet sich an Säure: 2 · 33·2 + 4 · 6·9 = 94·0 mm Säure. Es wurden also aus der Druckabnahme 94·0 mm Säure berechnet, während in Übereinstimmung hiermit die Titration 94·3 mm ergab.

Das entstandene Phosgen läßt sich ebenfalls aus dem Enddruck berechnen. 6·9 mm von 40·1 mm Tetrachloräthylen, d. h. 17% setzen sich in Phosgen um.

Alle Angaben unter den Versuchen sind auf diese Weise berechnet bzw. analytisch bestimmt worden.

Nr. 47. J_0, $T = 40°$ C, $C_2Cl_4 = 39·4$ mm, $Cl_2 = 51·0$ mm, $O_2 = 206·2$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	297·1	—
15	294·8	0·15
30	290·1	0·16
50	287·0	0·16
80	282·0	0·16
100	279·4	0·13
∞	278·9	—

Nr. 49. J_0, $T = 40°$ C, $C_2Cl_4 = 40·8$ mm, $Cl_2 = 308·6$ mm, $O_2 = 205·1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	554·5	—
1	553·4	1·10
3	551·1	1·15
5	549·1	1·00
7	547·3	0·90
9	545·5	0·90
11	543·7	0·90
13	541·9	0·90
15	540·4	0·75
19	539·3	0·27

Nr. 79. J_0, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 39·8$ mm, $Cl_2 = 99·6$ mm, $O_2 = 199·3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t$
0	338·7	—
5	337·0	0·34
10	335·1	0·38
15	333·2	0·38
20	331·3	0·38
25	329·4	0·38
30	327·5	0·38
35	325·7	0·36
40	324·1	0·32
45	323·0	0·22
48	322·7	0·10
∞	322·7	—

Phosgen: 19·7%.

Wie die Versuche Nr. 44, 47 und 49 sowie 79 und 64 zeigen, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Chlorkonzentration. Die Geschwindigkeiten verhalten sich wie die den verschiedenen Chlordrucken entsprechenden absorbierten Lichtmengen.

Der Einfluß der Tetrachloräthylenkonzentration.

Die folgenden Versuche zeigen, daß das Tetrachloräthylen, sobald es in Drucken oberhalb einiger Millimeter zugegen ist, keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation ausübt (Versuch 46, 44).

Nr. 46. J_0, $T = 40°$ C, $C_2Cl_4 = 12·7$ mm, $Cl_2 = 102·2$ mm, $O_2 = 208·7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	323·6	—
10	320·2	0·34
15	319·1	0·22
20	318·5	0·12
25	318·5	—

Titriert: 101 mm Cl_2, 29 mm Säure (aus dem Enddruck: 30·4 mm). Phosgen: 20%.

In Versuch Nr. 46, bei dem die Anfangskonzentration an Tetrachloräthylen 12·7 mm beträgt, ist die Geschwindigkeit zu Beginn der Reaktion 0·34 mm je Minute. Wenn auch die Reaktionsgeschwindigkeit dann schnell absinkt, was durch den geringen Anfangsdruck an Tetrachloräthylen bedingt ist, so ist sie doch zu Beginn gleich der in Versuch Nr. 44 (S. 115), der mit derselben Chlor- und Sauerstoffmenge durchgeführt wurde. Auch die bei 80° C durchgeführen Versuche Nr. 83 und 84 zeigen die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration des Tetrachloräthylens.

Nr. 83. J_0, $T = 80°$ C, $C_2Cl_4 = 40·0$ mm, $Cl_2 = 101·1$ mm, $O_2 = 200·1$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	341·2	—
5	339·5	0·34
10	337·6	0·38
15	335·8	0·36
20	333·8	0·40
25	332·0	0·36
30	330·1	0·38
35	328·3	0·36
40	326·5	0·36

Nr. 84. J_0, $T = 80°$ C, $C_2Cl_4 = 80·7$ mm, $Cl_2 = 100·0$ mm, $O_2 = 200·8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$
0	381·5	—
5	379·7	0·36
10	377·8	0·38
20	374·4	0·34
30	370·8	0·36
40	367·2	0·36
50	363·7	0·35
60	360·0	0·37

Der Einfluß des Sauerstoffs und des Gesamtdruckes.

Den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit geben die Versuche Nr. 69, 57, 62 und 56 wieder. Es zeigte sich, daß die Geschwindigkeit mit wachsender Sauerstoffmenge zunimmt, der Einfluß aber mit steigendem Sauerstoffdruck immer geringer wird.

Abb. 1 gibt den Einfluß des Sauerstoffes auf die Geschwindigkeit der Reaktion wieder. Die Druckabnahme je Minute, also die Trichloracethylchloridbildung, in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck ist darin graphisch dargestellt. Die bei niedrigem Sauerstoffdruck auftretende Chlorierung, die ja auch unter Druckverminderung verläuft, wurde bei der Berechnung der Geschwindigkeiten berücksichtigt.

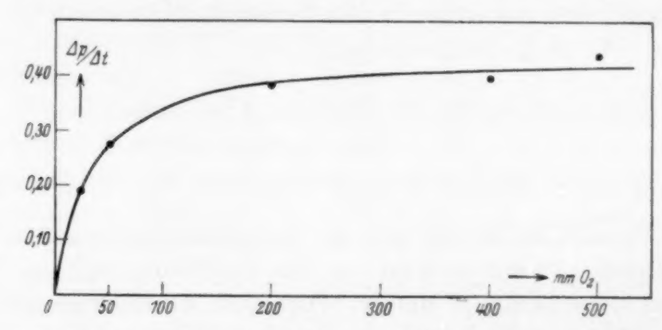


Abb. 1. Die Oxydationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck. Chlordruck = 100 mm, Tetrachloräthylendruck = 40 mm Hg. Temperatur = 60° C.

Nr. 69. J_0, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 40\cdot1$ mm, $Cl_2 = 100\cdot2$ mm, $O_2 = 24\cdot6$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	164·9	—	
5	163·9	0·20	0·17
10	162·9	0·20	
20	160·9	0·20	
30	158·9	0·20	
40	157·3	0·16	
50	155·7	0·16	
60	154·1	0·16	
70	152·7	0·14	
80	151·4	0·13	
90	150·3	0·11	
100	149·3	0·10	
110	148·5	0·08	
120	147·9	0·07	
125	147·9	—	

In diesem Versuch, gegen dessen Ende das Verhältnis $Cl_2:O_2$ sehr groß ist, macht sich die Chlorierung bemerkbar. — Titriert: 98 mm Cl_2, Chlorverbrauch: 2·2 mm, Δp durch Oxydation 14·8 mm, Phosgen (aus Enddruck) = 25%.

Nr. 57. J_0, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 40\cdot2$ mm, $Cl_2 = 101\cdot5$ mm, $O_2 = 50\cdot7$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	192·4	—	
5	191·0	0·28	0·27
10	189·4	0·32	
15	188·0	0·28	
20	186·6	0·28	
30	183·8	0·28	
40	181·0	0·28	
50	178·8	0·22	
60	176·7	0·21	
70	176·7	—	

Titriert: 101·7 mm Cl_2. Kein Chlorverbrauch. Phosgen (aus Enddruck) 22%.

Nr. 56. J_0, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 40·3$ mm, $Cl_2 = 100·9$ mm, $O_2 = 200·8$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	342·0	—	
10	338·3	0·37	0·39
15	336·3	0·40	
20	334·4	0·38	
25	332·5	0·38	
30	330·6	0·38	
35	328·8	0·36	
40	327·5	0·26	
45	326·8	0·14	
50	326·6	0·04	
55	326·6	—	

Titriert: 101·0 mm Cl_2. Kein Chlorverbrauch. Phosgen (aus Enddruck) 23%.

Nr. 62. J_0, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 40·2$ mm, $Cl_2 = 101·5$ mm, $O_2 = 499·5$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	641·2	—	
10	637·0	0·42	0·43
20	632·6	0·44	
25	630·4	0·44	
30	628·2	0·44	
35	626·2	0·40	
40	626·2	—	

Phosgen (aus Enddruck) 25%.

Bei der Untersuchung des Druckeinflusses konnte festgestellt werden, daß der Gesamtdruck einen sehr geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt. Kohlendioxyd als Zusatzgas ergab bei einer Steigerung des Gesamtdruckes von 340 auf 680 mm (Versuch Nr. 59), eine Geschwindigkeitssteigerung von 0·02 mm je Minute, also um etwa 5% gegenüber anderen Versuchen mit den gleichen Chlor- und Sauerstoffmengen. Der Druckeinfluß war also so gering, daß er bei der Aufstellung der Geschwindigkeitsgleichung und der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit unberücksichtigt bleiben konnte.

Nr. 59. J_0, $T = 60°$ C, $C_2Cl_4 = 40·4$ mm, $Cl_2 = 101·1$ mm, $O_2 = 201·0$ mm, $CO_2 = 342·0$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t$	$\Delta p/\Delta t$ ber.
0	684·5	—	
5	682·7	0·36	0·39
10	680·9	0·36	
15	679·1	0·36	
20	677·1	0·40	
25	675·1	0·40	
30	673·1	0·40	
35	671·1	0·40	
40	669·2	0·38	
45	668·2	0·20	
50	668·2	—	

Der Temperaturkoeffizient und die Quantenausbeute der Reaktion.

Die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Versuche (z. B. Versuch Nr. 44, S. 115; Nr. 59, S. 119; Nr. 83, S. 117) zeigen, daß mit Temperaturerhöhung sicherlich keine Geschwindigkeitssteigerung, sondern eher eine geringe Verminderung verbunden ist. Die Reaktion hat einen Temperaturkoeffizienten von nahezu 1·0.

Die Quantenausbeute, bezogen auf den Umsatz des Tetrachloräthylens zu Trichloracethylchlorid, beträgt bei 60° C, einem Chlordruck von 100 mm *Hg*, einem Sauerstoffdruck von 200 mm *Hg* und einer absorbierten Lichtmenge von $1{\cdot}6 \cdot 10^{12} h\nu/\mathrm{sec} \cdot \mathrm{cm}^3$ rund 230 Moleküle/$h\nu$.

Die Hemmung der Oxydation durch Zusatz von Äthylalkohol.

Wie SCHUMACHER und SUNDHOFF[1]) zeigen konnten, wird die durch Chlor sensibilisierte Phosgenbildung aus Chloroform und Sauerstoff bereits durch geringe Mengen von zugesetztem Äthylalkohol nahezu völlig unterdrückt. Die Dauer der Reaktionshemmung ist hierbei der Alkoholmenge proportional. Die unter der Einwirkung des Lichtes aus Chlor und Alkohol entstehenden Produkte sind dagegen ohne jeden Einfluß auf die Reaktion. Das hat zur Folge, daß nach Verbrauch des Alkohols die ursprüngliche Reaktion mit unverminderter Geschwindigkeit einsetzt. Es konnte gezeigt werden, daß die hemmende Wirkung des Alkohols auf seiner Reaktion mit *Cl*-Atomen beruht. Dementsprechend war es möglich, aus diesen Versuchen eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der hiermit konkurrierenden Reaktion $Cl + CHCl_3 = CCl_3 + HCl$ anzugeben.

Es sollte nun durch analoge Versuche im System $C_2Cl_4 + Cl_2 + O_2$ versucht werden, Aussagen über die Geschwindigkeit der Reaktion $Cl + C_2Cl_4 = C_2Cl_5$ zu machen. Man weiß zwar, daß diese Reaktion sehr schnell verläuft, ist aber, da ihre Geschwindigkeitskonstante nicht in der Reaktionsgleichung vorkommt, auf mehr oder weniger grobe Schätzungen angewiesen.

Es wurden dementsprechend einige Versuche mit Zusatz verschiedener Mengen Äthylalkohol [1 und 2 mm] durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß ebenfalls eine Hemmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Tetrachloräthylens auftritt, deren Dauer proportional der zugesetzten Alkoholmenge ist. Die Hemmung war jedoch nicht so lange anhaltend, wie bei der Oxydation des Chloroforms, auch war der Übergang von der gehemmten zur nicht gehemmten Reaktion nicht scharf. Die Geschwindigkeitsänderung ging vielmehr allmählich vonstatten. Schließlich muß noch erwähnt werden, daß die Reaktionsprodukte des Alkohols (offenbar infolge eines Wandeffektes) schwach hemmend wirkten, so daß also die ursprüngliche Geschwindigkeit während des ganzen Reaktionsablaufes nicht mehr erreicht wurde.

[1]) H.-J. SCHUMACHER und D. SUNDHOFF, Z. physik. Chem. **34** (1936) 300.

Aus den ersteren Angaben kann geschlossen werden, daß der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten der Reaktionen der Cl-Atome mit C_2H_5OH und C_2Cl_4 erheblich geringer ist, als der der Cl-Atome mit C_2H_5OH und $CHCl_3$. Während die ersteren sich um einen Faktor $10^5 \div 10^6$ unterscheiden, dürfte im zweiten Fall dieser Faktor nur etwa $10^2 \div 10^3$ betragen. Bei Zusatz von 1 mm C_2H_5OH zu 40 mm C_2Cl_4 ist nämlich nach 30 Minuten die Oxydationsgeschwindigkeit des C_2Cl_4 auf etwa $^1/_3$ ihres Normalwertes gestiegen. Da nach 45 Minuten sicher der gesamte Alkohol verbraucht ist, dürfte das Verhältnis der Konzentration des C_2H_5OH zu der des C_2Cl_4 nach einer Reaktionsdauer von 30 Minuten etwa 1:150 betragen.

Die Chlorierung bei Gegenwart kleiner Sauerstoffmengen.

DICKINSON und CARRICO[1]) hatten festgestellt, daß der Gesamtverbrauch an Tetrachloräthylen bei Gegenwart kleiner Sauerstoffmengen sehr viel geringer ist, als man erwarten sollte, wenn Chlorierung und Oxydation nebeneinander herlaufen. Sie erklärten dies damit, daß bei Gegenwart von viel Sauerstoff ClO_2 gebildet werden soll, das einen Kettenmechanismus verursacht, während bei Gegenwart von wenig Sauerstoff lediglich C_2Cl_5 gebildet wird, das ohne Kettenverlauf oxydiert werden soll. Bereits an anderer Stelle[2]) war auf die hier autfretenden Fragen näher eingegangen und dabei ausgeführt worden, daß die Oxydation sicher auf einem Wege verläuft und daß keine ClO_2-Bildung auftritt. Die Erscheinung einer starken Sauerstoffhemmung, die nicht durch die sensibilisierte Oxydation zu deuten ist, muß mit größter Wahrscheinlichkeit durch einen Wandeffekt bedingt sein, die durch Adsorption eines Oxydationsproduktes gemeinsam mit dem jeweiligen Ausgangsstoff in die Lage versetzt wird, Kettenträger, in diesem Falle wäre es C_2Cl_5, abzufangen.

Da bei der Chlorierung des Pentachloräthans, die ja völlig analog der des Tetrachloräthylens verläuft, kein solcher Effekt auftrat[3]), obwohl natürlich die sensibilisierte Oxydation beider Verbindungen über das gleiche Peroxyd ($C_2Cl_5O_2$) verlaufen muß, wurden zunächst die Angaben von DICKINSON und CARRICO nachgeprüft.

Zu diesem Zwecke wurden Versuche mit stets dem gleichen Druck an Chlor und Tetrachloräthylen durchgeführt, denen wachsende

[1]) DICKINSON und CARRICO, J. Amer. chem. Soc. **56** (1936) 1473. [2]) H.-J. SCHUMACHER und W. THÜRAUF, BODENSTEIN-Festband 1941. [3]) H.-J. SCHUMACHER und W. THÜRAUF, loc. cit.

Mengen an Sauerstoff zugegeben wurden (0, 3, 10, 20, 50, 200 mm O_2). Es wurden durch Druckmessungen und Analysen die Geschwindigkeit der jeweiligen Chlorierung und Oxydation bestimmt. Es zeigte sich hierbei, daß die Geschwindigkeit der Oxydation gemäß der auf S. 118 gezeigten Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck verlief. Bei einem Sauerstoffdruck von 3 mm war sie dementsprecbend außerordentlich klein, d. h. es wurde nur ein Bruchteil der C_2Cl_5-Radikale durch O_2 weggefangen.

Man hätte hiernach in Analogie zum Verhalten des Pentachloräthans erwarten können, daß die Chlorierung nunmehr nur noch in geringem Maße gehemmt wird. Dies war jedoch nicht der Fall. Die Geschwindigkeit der Chlorierung war vielmehr auf etwa $^1/_{10}$ ihres Wertes bei Abwesenheit von Sauerstoff gesunken. Daß diese Befunde nicht durch das Gefäß bedingt, sondern charakteristisch für das Tetrachloräthylen sind, wurde dadurch bewiesen, daß im gleichen Gefäß die analogen Versuche mit Pentachloräthan durchgeführt wurden. Hier wurden aber die bereits früher erhaltenen Ergebnisse, die eingangs erwähnt wurden, reproduziert. Da in beiden Fällen das gleiche Peroxyd entsteht, die Reaktionsmischung sich also lediglich durch die Anwesenheit von C_2Cl_4 bzw. C_2HCl_5 unterschied, ist daraus zu schließen, daß der durch den Wandeinfluß bedingte zusätzliche Kettenabbruch, der nur im Falle des C_2Cl_4 auftritt, entweder durch die gleichzeitige Anwesenheit eines Oxydationsproduktes und von C_2Cl_4 bedingt wird, oder aber daß der Einfluß dieses Oxydationsproduktes im Falle des C_2HCl_5 durch Mitadsorption von C_2HCl_5 wieder aufgehoben wird.

Zusammenfassung und Diskussion der Versuchsergebnisse.

Faßt man die Versuchsergebnisse zusammen, so läßt sich sagen, daß die Konzentrationen von Chlor und Tetrachloräthylen keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oxydation haben, und daß der Gesamtdruck eine vernachlässigbare geringe beschleunigende Wirkung ausübt. Lediglich die Lichtintensität und der Sauerstoffdruck bestimmen die Höhe der Geschwindigkeit.

Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dementsprechend:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{J_{\text{abs.}}[O_2]}{k' + k''[O_2]}.$$

Durch Zusatz von Äthylalkohol wird die Oxydation gehemmt. Selbst bei kleinen Sauerstoffdrucken, bei denen die sensibilisierte

Oxydation nur noch sehr langsam verläuft, ist die Chlorierung stark gehemmt.

Vergleichen wir die gesamten Ergebnisse mit denen bei der Oxydation des Pentachloräthans gefundenen, so finden wir, daß beide Reaktionen, auch quantitativ, weitgehendst übereinstimmen. Das ist auch, da beide Reaktionen über die gleichen Zwischenprodukte verlaufen, nicht weiter verwunderlich. Um so bedeutungsvoller sind auftretende Unterschiede, und hier vor allem die verschieden große Phosgenausbeute. Während bei der Oxydation des C_2HCl_5 rund 10% in Phosgen umgesetzt werden, sind es beim C_2Cl_4 etwa 20%. Dies deutet darauf hin, daß die Phosgenbildung in beiden Fällen auf verschiedenem Wege eintritt. Dies führt zu dem Schluß, daß nicht das Peroxyd, das ja für beide Reaktionen das gleiche ist, sowohl in Trichloracetylchlorid wie auch in Phosgen zerfallen kann, sondern daß das ClO auf zwei Weisen mit dem Ausgangsstoffe reagiert[1]. Diese Frage konnte, so lange lediglich die Untersuchung über das C_2HCl_5 vorlag, noch nicht entschieden werden.

Für das Reaktionsschema erhalten wir demnach folgende Gleichungen:

$$Cl_2 + h\nu = 2Cl \quad (1)$$

$$C_2Cl_4 + Cl = C_2Cl_5. \quad (2)$$

C_2Cl_5 kann mit einem Cl_2- (3′) und einem O_2-Molekül (3) reagieren. In einem Falle bildet sich Hexachloräthan, im anderen Falle das Peroxyd[2]. Bei Anwesenheit von genügend Sauerstoff findet im wesentlichen Reaktion (3) statt.

$$C_2Cl_5 + Cl_2 = C_2Cl_6 + Cl \quad (3')$$

$$C_2Cl_5 + O_2 = P(C_2Cl_5O_2). \quad (3)$$

Dieses mit P bezeichnete Molekül unbekannter Struktur kann unimolekular in Trichloracethylchlorid und ClO zerfallen, das die Kette fortsetzt.

$$P = CCl_3COCl + ClO. \quad (4)$$

Das Radikal ClO reagiert in zwei Weisen mit C_2Cl_4. In einem Fall bildet sich Trichloracethylchlorid unter Rückbildung eines Cl-Atoms,

[1] H.-J. Schumacher und W. Thürauf, Bodenstein-Festband, loc. cit.

[2] Daß bei derartigen Reaktionen ein Peroxyd entsteht, konnte von Schumacher und Brenschede nachgewissen werden (W. Brenschede und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 245).

im anderen Falle $COCl_2$ und CCl_3, das seinerseits wieder unter Bildung eines Cl-Atoms zu $COCl_2$ oxydiert wird[1]).

$$ClO + C_2Cl_4 \begin{cases} \xrightarrow{\text{entweder}} CCl_3COCl + Cl \\ \xrightarrow{\text{oder}} COCl_2 + CCl_3 \\ \qquad\qquad\qquad \downarrow + {}^1/_2\, O_2 \\ \qquad\qquad\qquad COCl_2 + Cl. \end{cases} \tag{5}$$

Die Tatsache, daß mit steigender Temperatur die Phosgenbildung langsam zunimmt, deutet an, daß die zur Phosgenbildung führende Reaktion einen etwas größeren Temperaturkoeffizienten hat, als die zu Trichloracetylchlorid führende.

Was den Kettenabbruch anbelangt, so folgt aus der Form der empirischen Geschwindigkeitsgleichung, daß C_2Cl_5, wie auch das Peroxyd am Kettenabbruch beteiligt sein müssen[2]), und daß die Reaktion in bezug auf den Kettenträger von der ersten Ordnung ist.

$$C_2Cl_5 \rightarrow \text{Kettenabbruch (Wand)} \tag{6}$$

$$P \rightarrow \quad ,, \quad ,, \tag{6'}$$

Der angegebene Reaktionsmechanismus liefert bei seiner Durchrechnung für die Geschwindigkeit der Bildung von Trichloracethylchlorid folgende Gleichung:

$$\frac{d[CCl_3COCl]}{dt} = \frac{4\, k_3 k_4 [J_{\text{abs.}}][O_2]}{k_4 k_6 + k_6 k_6' + k_3 k_6' [O_2]} = \frac{[J_{\text{abs.}}][O_2]}{\frac{k_6}{4\, k_3} + \frac{k_6 k_6'}{4\, k_3 k_4} + \frac{k_6'}{4\, k_4}[O_2]}.$$

Ersetzt man hier:

$$\frac{k_6}{4\, k_3} + \frac{k_6 k_6'}{4\, k_3 k_4} \text{ durch } k' \text{ und } \frac{k_6'}{4\, k_4} \text{ durch } k'',$$

so wird sie mit der experimentell gefundenen Gleichung identisch.

Da nur ein äußerst geringer Druckeinfluß festzustellen war, muß man annehmen, daß nur ein kleiner Bruchteil der Stöße der Kettenträger an die Wand zu ihrer Vernichtung führt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Bildung von Trichloracethylchlorid und Phosgen bei der durch Chlor sensibilisierten Oxydation von Tetrachloräthylen als weitgehend geklärt angesehen werden kann.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß auch nach Berücksichtigung der bei der Oxydation von C_2Cl_4 und C_2HCl_5 verwendeten verschiedenen Lichtintensitäten, die Konstanten k' und k'' in der Gleichung

---

[1]) H.-J. Schumacher und K. Wolff, Z. physik. Chem. (B) **26** (1936) 453.

[2]) H.-J. Schumacher und W. Thürauf, Bodenstein-Festband, loc. cit.

für die Bildung von CCl_3COCl aus C_2HCl_5 etwas andere Werte haben, wie bei der hier untersuchten Reaktion. Es ist dies nicht weiter verwunderlich, da ja in k' und k'' die Konstanten k_6 und k_6', die Wandreaktionen zukommen, enthalten sind.

Auch das Verhältnis k'/k'' ist in beiden Fällen ein anderes. Es beträgt beim C_2HCl_5 100 und beim C_2Cl_4 34. Im Falle der Oxydation des C_2HCl_5[1]) verläuft dementsprecehnd die den Einfluß des Sauerstoffes darstellende Kurve weniger steil, als beim C_2Cl_4 (siehe S. 118), d. h. der Sauerstoff hat beim C_2HCl_5 seine maximale Wirkung erst später erreicht, als beim C_2Cl_4. Es ist dies offenbar dadurch bedingt, daß k_6 zum mindesten bei Anwesenheit großer O_2-Mengen im Falle des C_2Cl_4 beträchtlich kleiner ist als beim C_2HCl_5.

Über die Aktivierungsenergie der Teilreaktionen lassen sich nur wenige Angaben machen. q_2 dürfte $3 \div 5$ kcal betragen. Reaktion (3) wird mindesetns 10mal so schnell verlaufen wie (3'). Die Aktivierungswärmen von (4) und (5) dürften ebenfalls nur gering sein.

---

[1]) H.-J. Schumacher und W. Thürauf, loc. cit.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.
Mai 1941.

Die retrograde Umwandlung. III.

Von

A. Smits.

(Mit 8 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 3. 41.)

Die bei ND_4Br gefundene retrograde Umwandlung wird graphisch-thermodynamisch näher betrachtet. Dabei stellt sich heraus, daß bei höheren Drucken noch mehr interessante Erscheinungen auftreten können.

Es ist erwünscht, die Erscheinung der retrograden Umwandlung, welche bei ND_4Br gefunden worden ist, noch etwas näher, graphisch-thermodynamisch, zu betrachten. Es hat sich ergeben, daß die tetragonale Modifikation bei konstantem Druck oberhalb einer bestimmten höheren Temperatur und unterhalb einer bestimmten tieferen Temperatur sich in eine zu derselben Phase gehörigen, regulären Modifikation umwandelt.

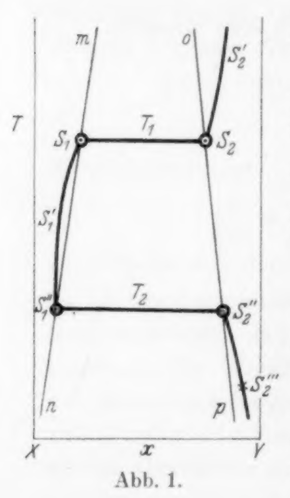


Abb. 1.

Bei unseren statischen dilatometrischen Messungen wurde gefunden, daß diese beiden Umwandlungen in die reguläre Modifikation mit einer Volumenabnahme verbunden sind, so daß die zwei Umwandlungstemperaturen sich bei Druckerhöhung einander nähern müssen.

Die Umwandlungsgleichgewichtslinien S_2S_1 und $S_2''S_1''$ in Abb. 1[1]) werden dann bei einem bestimmten Druck zusammenfallen. Die zwei Kurven des inneren Gleichgewichtes, die immer mit starken Linien angegeben werden, berühren dann eben die Linien des Entmischungsgebietes und bei noch höherem Druck gilt die T, x-Abb. 2, und die Erscheinung der retrograden Umwandlung ist ganz verschwunden. Höchstens enthält die Linie für das innere Gleichgewicht $S_2' S_2'' S_2'''$ in der regulären Phase noch zwei Inflexionspunkte.

[1]) Diese Abbildung ist Abb. 2 der Abhandlung in Z. physik. Chem. (B) 41 (1939) 445.

Wenn wir diese Resultate in der P, T-Projektion des unären Systems zum Ausdruck bringen, so bekommen wir Abb. 3.

Die Umwandlungslinien gehen bei höherem Druck im Punkt F ineinander über, welcher Punkt natürlich nicht ein kritischer Punkt, sondern ein Punkt ist, wo das Gebiet der tetragonalen Phase ein Ende genommen hat.

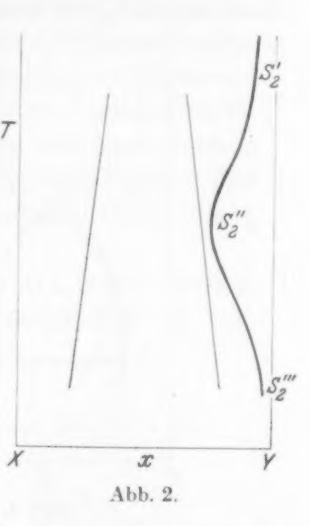


Abb. 2.

Hierbei ist aber noch zu bemerken, daß die in Abb. 3 angegebene Lage nicht die einzig mögliche ist.

Wenn nämlich das Entmischungsgebiet des Pseudosystems einen stabilen kritischen Mischungspunkt besitzt, so wird der Fall auftreten können, daß die durch Druckerhöhung hervorgerufene Lageänderung des Entmischungsgebietes in bezug auf die Verschiebung der inneren Gleichgewichtslinie im unären System der Art ist, daß die T, x-Abbildung bei einem bestimmten Druck durch die Abb. 4 gegeben ist.

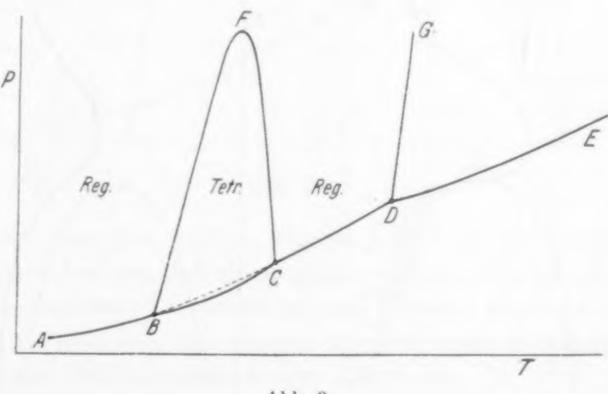


Abb. 3.

Hier berührt die Linie des inneren Gleichgewichtes die Entmischungslinie eben im oberen kritischen Mischungspunkt, so daß bei diesem Druck im unären System die kubische Modifikation im stabilen Gebiet kontinuierlich in die tetragonale Modifikation übergeht. Die innere Gleichgewichtslinie hat hier einen Inflexionspunkt mit hori-

zontaler Tangente. Bei etwas höherem Druck hat sich die Linie für das innere Gleichgewicht oben von der pseudobinären Entmischungslinie losgelöst, und obwohl der Inflexionspunkt noch besteht, ist die

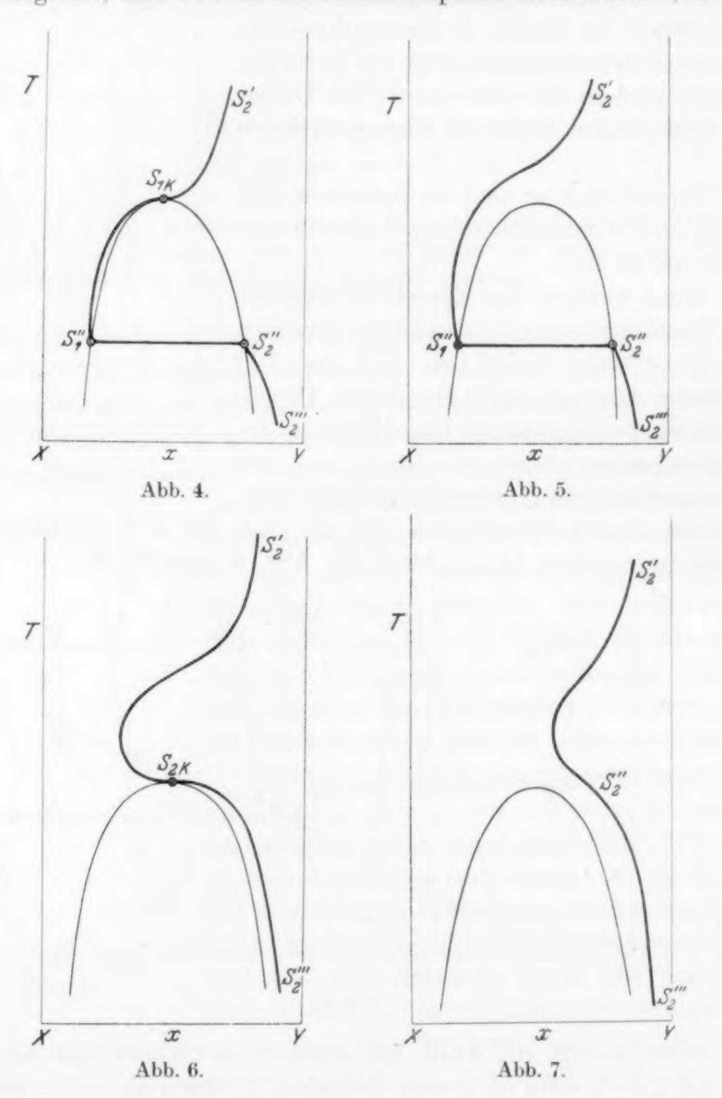


Abb. 4. Abb. 5.

Abb. 6. Abb. 7.

Tangente in diesem Punkt nicht mehr horizontal. Die zweite, d. h. die untere Umwandlung ist immer noch da, so daß die T, x-Abbildung eine Gestalt angenommen hat, wie in Abb. 5 angegeben ist.

Wenn aber der Druck viel höher steigt, ist es nicht ausgeschlossen, daß noch eine andere merkwürdige Änderung auftritt. Wenn nämlich die Mischung im Pseudosystem bei Druckerhöhung immer zunimmt, besteht die Möglichkeit, daß die innere Gleichgewichtslinie die Entmischungslinie zum zweiten Male im kritischen Mischungspunkt berührt, wobei eine Lage entsteht, wie in Abb. 6 gezeichnet ist.

Bei einem höheren Druck hat die innere Gleichgewichtslinie sich auch hier von der pseudobinären Entmischungslinie losgelöst und dann ist auch, wie Abb. 7 zeigt, die tiefste heterogene Umwandlung verschwunden.

Die inneren Gleichgewichtslinien $S_2' S_2'' S_2'''$ in Abb. 2 und 7 haben, wie ersichtlich, im großen und ganzen dieselbe Gestalt, aber die Vor-

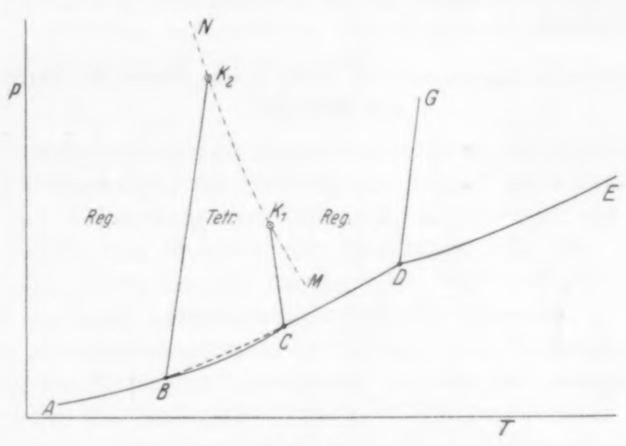


Abb. 8.

geschichte ist eine ganz andere. Nur in Abb. 7 ist die Gestalt dem Umstand zuzuschreiben, daß eine reguläre und eine tetragonale Phase bei zwei verschiedenen Temperaturen und Drucken identisch werden.

Die P, T-Projektion des unären Systems, Abb. 8, weicht dann auch für diesen Fall bedeutend von Abb. 3 ab.

Wenn wir mit Punkt M in dieser Projektion die Lage des kritischen Endpunktes für $(S_{\text{tetr.}} = S_{\text{reg.}}) + G$ im Pseudosystem bezeichnen, so wissen wir, daß von diesem Punkt eine Längsfaltenpunktskurve für $(S_{\text{tetr.}} = S_{\text{reg.}})$ ausgeht. Projizieren wir diese Kurve auf die P, T-Fläche, so bekommen wir die Linie MN. Dort, wo diese Faltenpunktskurve die Umwandlungslinien, die von C und B ausgehen,

schneidet, werden die koexistierenden tetragonalen und regulären Phasen identisch.

Aus unserer T,X-Abb. 4 ist ersichtlich, daß während im kritischen Punkt S_{1_k}, welcher mit Punkt K_1 in Abb. 8 übereinstimmt, die Zusammensetzung eine ganz andere ist als in S_1'', wo das innere Gleichgewicht sich, bei demselben Druck, bedeutend nach der tetragonalen Seite verschoben hat, und wo die Phase, welche deutlich tetragonal sein würde, sich bei Entziehung von Wärme in die reguläre Phase S_2'' umwandeln wird.

Der zweite kritische Punkt K_2 (siehe Abb. 8) wird nur auftreten können, wenn, in Zusammenhang mit dem relativ starken Sinken des Entmischungsgebietes bei Erhöhung des Druckes, das innere Gleichgewicht sich wieder, wie Abb. 6 zeigt, stark nach der regulären Seite verschiebt.

Amsterdam, Laboratorium für anorg. u. allg. Chemie der Universität.
6. März 1941.

Über den Vergleich von Nickel- und Kobalthalogenidspektren im kristallischen und gasförmigen Zustande.

(Die Einwirkung der Art der chemischen Bindung auf die Spektren ein- und zweiwertiger Halogensalze.)

Von

K. Butkow und **Ir. Wojciechowska.**

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 4. 41.)

1. Einleitung.

Die vorliegende Arbeit ist der Untersuchung der Spektren einiger Halogenverbindungen der Elemente der VIII. Gruppe gewidmet und bildet eine Fortsetzung der Forschung der Spektren der Halogenverbindungen von Metallen der II. Gruppe (*Hg*, *Zn*, *Cd*)[1], der III. Gruppe (*Tl*)[2], der IV. Gruppe (*Sn*, *Pb*)[3] und der V. Gruppe (*Bi*, *Sb*, *As*)[4] des periodischen Systems der Elemente.

Die Absorptionsspektren der Kobalt- und Nickelchlorüre sind unlängst von Miescher[5]) untersucht worden, der gezeigt hat, daß die Spektren der genannten Chlorüre kontinuierlich sind.

Ein anderes Resultat erhielt Datta[6]) bei Untersuchung des Absorptionsspektrums des Dampfes von $CoCl_2$ bei denselben physikalischen Bedingungen. Datta erhielt im Absorptionsspektrum bei 800° C sechs Linien im Bereich von 6692 bis 6893 Å, die er dem Ion Co^{2+} zuschrieb.

Bis jetzt sind die Absorptionsspektren der Kobalt- und Nickelbromüre und Jodüre noch nicht untersucht worden, und das Ziel

[1]) K. Butkow, Z. Physik **71** (1931) 678. Phys. Z. d. Sowjetunion **4** (1933) 577 (weiterhinsoll diese Arbeit mit I bezeichnet werden). [2]) K. Butkow, Z. Physik **58** (1929) 232. Handbuch der Experimentalphysik, Erg.-Bd. I (1931) 397 (weiterhin soll diese Arbeit mit II bezeichnet werden). [3]) K. Butkow, Phys. Z. d. Sowjetunion **5** (1934) 906; loc. cit. I. [4]) K. Butkow, Z. Physik **90** (1934) 810. Z. exper. u. theor. Physik (russ.) **9** (1939) 567. [5]) E. Miescher, Helv. phys. Acta **11** (1938) 463. [6]) S. Datta, Sci. and Cult. **3** (1938) 495.

dieser Arbeit ist die Ermittlung der genannten Spektren und der Vergleich derselben mit den entsprechenden der Kristalle.

Emissionsspektren des Kobaltchlorürs (im Gebiet von 4300 bis 4900 Å) und des Nickelchlorürs (im Gebiet von 3900 bis 4700 Å) in Quarzröhren bei einer elektrodenlosen Entladung untersuchte MORE[1]) mit Hilfe eines Gitters mit einer Dispersion von 2·5 Å pro Millimeter. Träger dieser Spektren sind zweiatomige Radikale $NiCl$ und $CoCl$. MORE erhielt und analysierte vier Systeme von Banden für das Spektrum von $NiCl$.

Kobalt- und Nickeljodüre sind sehr hygroskopisch. Darum wurden die Präparate der Firma Kahlbaum, deren wir uns bei der Arbeit bedienten, längere Zeit getrocknet und im Vakuum in Anwesenheit von P_2O_5 bei ununterbrochener Arbeit einer Hochvakuumpumpe destilliert.

Das Nickelbromür wurde durch direkte Synthese aus den Elementen erhalten. In demselben Quarzgefäß, wo späterhin die Untersuchung des Absorptionsspektrums des Nickelbromürs vor sich ging, befanden sich Brom und metallisches Nickel (letzterer in geringem Überschuß im Verhältnis zu der Formel $NiBr_2$). Nach dem Trocknen ließen wir das Brom gefrieren, und das Gefäß wurde evakuiert und von der Pumpe abgeschmolzen. Dann wurde das Quarzgefäß allmählich bis 700° C erhitzt. Die Synthese begann bei Rotglut, und als Resultat der Reaktion wurden goldigbraune Kristalle des Nickelbromürs erhalten.

2. Spektren des Nickelbromürs und der Nickel- und Kobaltjodüre.

$NiBr_2$. Das Nickelbromür ist eine minderbeständige Verbindung, als das entsprechende Chlorür: für das Chlor über $NiCl_2$ $\log p_{Atm.} = -14{\cdot}19$ bei $t = 450°$ C, während für das Brom über $NiBr_2$ $\log p_{Atm.} = -11{\cdot}13$ bei $t = 410°$ C[2]).

Darum tritt das Absorptionsspektrum des Nickelbromürdampfes zusammen mit dem Spektrum des Produktes der thermischen Dissoziation von $NiBr_2$ — des freien Broms — auf.

Beim allmählichen Erhitzen des Quarzgefäßes mit dem Nickelbromür entsteht im Spektrum eine kontinuierliche Absorption bei der Untersuchungsgrenze 1900 Å, welche sich bei 460° C bis auf 2250 Å

[1]) K. R. MORE, Physic. Rev. **51** (1937) 1019. [2]) K. JELLINEK und R. ULOTH, Z. anorg. allg. Chem. **151** (1926) 157 (weiterhin soll diese Arbeit mit I bezeichnet werden). Z. physik. Chem. **119** (1926) 184.

verbreitet. Bei weiterer Erhitzung treten im Spektrum Absorptionsgebiete zutage mit Absorptionsmaxima von 4230 Å und 3530 Å (siehe Abb. 1). Das kontinuierliche Absorptionsmaximum 4230 Å (2·92 eV) geht auf der Seite der langen Wellen in diskrete Absorptionsbanden über und gehört zusammen mit ihnen zum bekannten Spektrum des Moleküls Br_2[1]).

Das Maximum 3530 Å (3·50 eV) war früher nicht bekannt und muß dem Spektrum des Moleküls $NiBr_2$ zugeschrieben werden. Dieses Maximum tritt bei der Temperatur von 640° C auf, und schon bei 660° C wird es von der kurzwelligen Grenze des Absorptionsmaximums des Broms (4230 Å) überdeckt. So konnte das Absorptionsmaximum von $NiBr_2$ in einem geringen Temperaturgebiet von 640° bis 660° C, unter Verwendung eines 24 cm langen Quarzgefäßes, beobachtet werden.

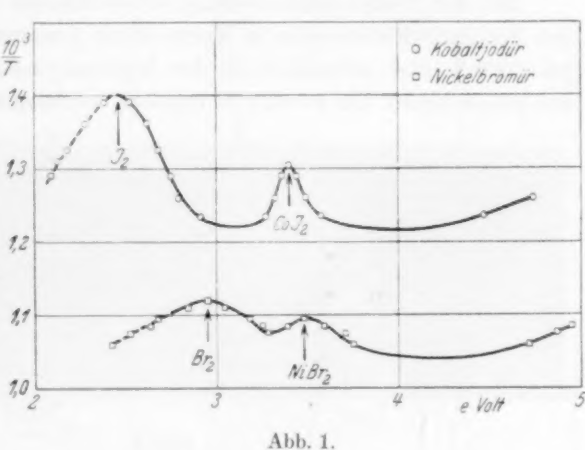


Abb. 1.

Die Entwicklung der Absorptionsgrenzen verschiedener Teile des Spektrums bei Temperaturänderung geht aus Abb. 1 hervor.

Miescher[2]) hat gezeigt, daß die Moleküle des zweiwertigen Nickel- und Kobaltchlorürdampfes unter denselben Bedingungen, bei welchen ihre Spektren erhalten wurden, keine bemerkbare Polymerisation aufweisen. Die unten angeführten thermodynamischen Berechnungen für Jodüre und Bromüre stimmen in der Voraussetzung des Fehlens der Polymerisation mit dem Versuch überein. Infolgedessen kann man die dreiatomigen Moleküle des MX_2-Types als Träger der von uns erhaltenen Bromür- und Jodürspektren betrachten.

Die Untersuchung von $NiBr_2$, CoJ_2 und NiJ_2 wurde mit Hilfe des kleinen Quarzspektrographen der Firma Hilger und des großen Spektrographen der Firma Schmidt & Haensch mit einer Quarzprisma (Dispersion von 7·5 Å pro Millimeter für 2500 Å) durch-

[1]) H. Kuhn, Z. Physik 39 (1926) 77. [2]) E. Miescher, loc. cit.

geführt. Eine starke Wasserstofflampe und eine mit Überlastung des Fadens arbeitende Wolframlampe waren die Quellen des kontinuierlichen Spektrums.

CoJ_2. Der Dissoziationsdruck des Joddampfes bei thermischer Dissoziation des Kobaltjodürs wird bestimmt aus $\log p_{\text{Atm.}} = 4{\cdot}0$ bei der Temperatur von 410° C[1]), daraus ersieht man, daß CoJ_2 weniger beständig als $NiBr_2$ ist. Darum wird auch im Falle des Kobaltjodürdampfes das Spektrum des Moleküls CoJ_2 teilweise durch das Absorptionsspektrum des freien Jods überdeckt.

Bei der Temperaturerhöhung erscheint das Absorptionsspektrum des Kobaltjodürdampfes in Form eines kontinuierlichen Spektrums bei 1900 Å, sich allmählich in der Richtung nach den langen Wellen hin entwickelnd. Bei $t = 433°$ C erreicht die langwellige Grenze 2180 Å.

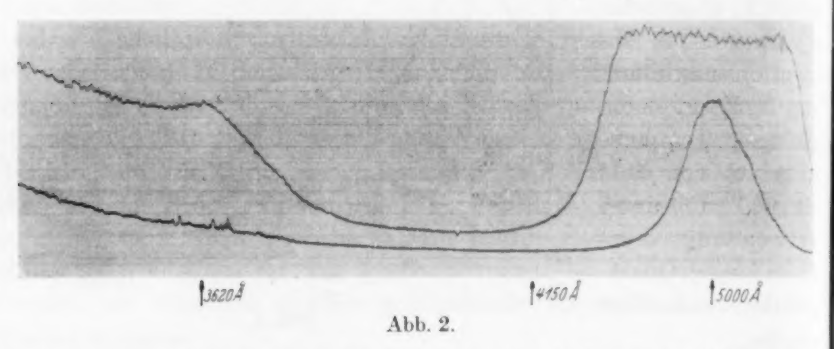


Abb. 2.

Bei derselben Temperatur kann schon eine bedeutende Absorption von den Molekülen des freien Jods im sichtbaren Bereich gegen 5000 Å mit den kennzeichnenden diskreten Banden von J_2 für Wellenlängen über 5000 Å beobachtet werden.

Bei der Temperatur von 491° C tritt in der Absorption ein Gebiet des kontinuierlichen Spektrums mit einem Maximum von 3620 Å (3·41 eV) auf, der der Absorption des Moleküls CoJ_2 zugeschrieben werden muß. Bei der Temperatur von 550° C wird das genannte Maximum von der kurzwelligen Grenze des Jodabsorptionsmaximums 5000 Å überdeckt (siehe Abb. 2).

Der Abstand zwischen den Absorptionsmaxima des Jods und des Kobaltjodürs (0·90 eV) ist viel bedeutender als zwischen den entsprechenden Maxima des Broms und des Nickelbromürs (0·55 eV). Darum wird das Absorptionsmaximum in einem viel weiteren Tem-

[1]) K. Jellinek und R. Uloth, loc. cit. I.

peraturintervall $\Delta t \sim 60°$ als das Absorptionsmaximum von $NiBr_2$ ($\Delta t \sim 20°$) beobachtet.

Der Temperatureinfluß auf die Lage der Absorptionsgrenzen verschiedener Absorptionsgebiete im Spektrum des Kobaltjodürdampfes ist aus Abb. 1 zu ersehen.

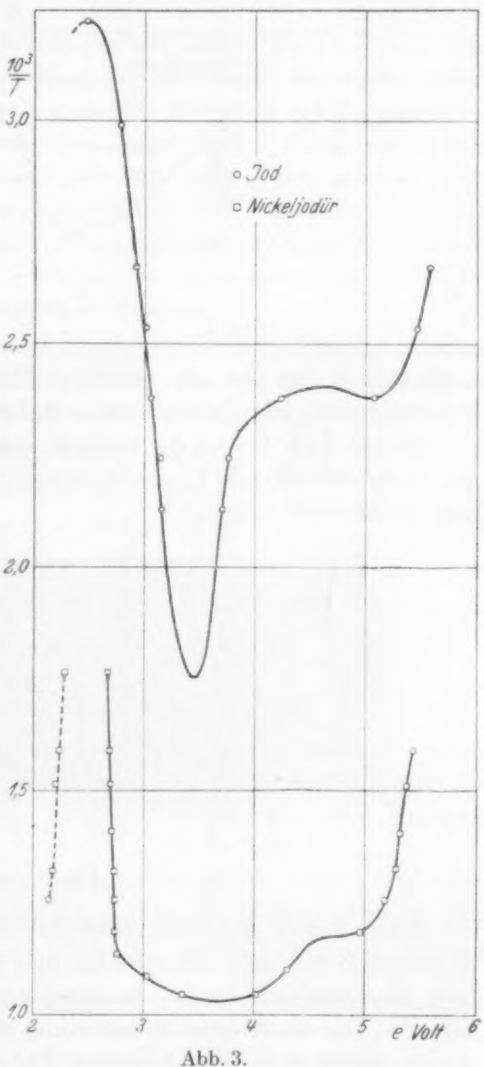


Abb. 3.

NiJ_2. Das Nickeljodür ist so unbeständig, daß ein aus diesem Stoff hergestelltes Präparat, das im Vakuum mit Phosphorpentoxyd ausgetrocknet war, bei Erwärmung das Jodspektrum ergab. Um sich von der Identität des erhaltenen Spektrums mit dem Absorptionsspektrum des freien Jods zu überzeugen, photographierten wir eine Reihe von Absorptionsspektren gesättigten Dampfes des reinen Jods bei verschiedenen Temperaturen. Die erste Kurve in Abb. 3 erhielten wir mit Nickeljodür, die zweite Kurve mit reinem Jod. Im letzten Falle trat schon bei 60° C das Absorptionsgebiet deutlich hervor (teils kontinuierliche, teils diskrete Absorption) mit dem Maximum gegen 5000 Å. Bei 147° C und dem Druck 390 mm Hg macht sich im Spektrum des reinen Jods das kontinuierliche Absorptionsmaximum bei 2670 Å bemerkbar, welches auch bei Anwendung des großen Spektrographen von Schmidt & Haensch sich nicht in diskrete Absorptionsbanden auflöst. Dieses zweite Maximum in der Absorption des gesättigten Joddampfes

bei der Länge der absorbierenden Schicht von 24·5 cm kann in dem geringen Temperaturintervall von 140° bis 150° C beobachtet werden.

In diesem Gebiet des Jodabsorptionsspektrums bei stärkerem Druck und höherer Temperatur beobachteten PRINGSHEIM und ROSEN[1]) diskrete Jodbanden. Diese Jodbanden erschienen im Bereich von 2500 bis 2700 Å im Spektrum des ungesättigten Joddampfes bei dem Druck von 815 mm *Hg* und der Temperatur von 690° C[2]) (bei einer Länge der Absorptionsschicht von 15 cm). Allem Anschein nach gehört das von uns erhaltene Maximum (2670 Å) nicht zum Bandensystem von PRINGSHEIM und ROSEN.

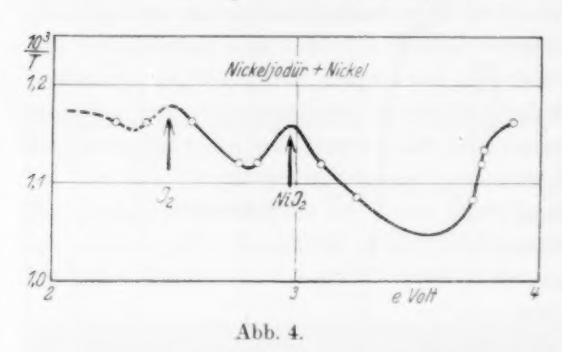


Abb. 4.

In der Abb. 3 sind die Gebiete des kontinuierlichen Spektrums mit ununterbrochenen Linien wiedergegeben, die diskrete Absorption mit punktierten Linien.

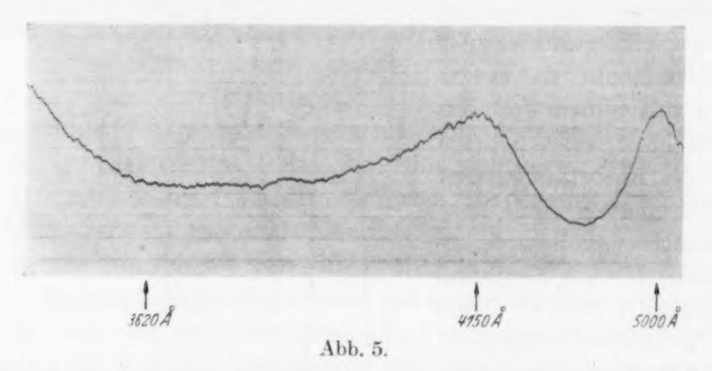


Abb. 5.

Nach Zusatz eines Überschusses von metallischem Nickel in das Quarzgefäß mit dem Nickeljodür und darauffolgendem Auspumpen und Abschmelzen wurde das Spektrum des Joddampfes weniger intensiv. Die allmähliche Entwicklung der Grenzen verschiedener Absorptionsgebiete für das Präparat $NiJ_2 + Ni$ ist in Abb. 4 gezeigt.

[1]) P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Z. Physik **50** (1928) 1. [2]) D. T. WARREN, Physic. Rev. **47** (1935) 1.

Das Absorptionsspektrum des Jods im sichtbaren Teil des Spektrums des Präparates $NiJ_2 + Ni$ erscheint nur bei 575° C. Dank einer solch hohen Temperatur unterscheidet sich die Intensitätsverteilung im diskreten Teil seines Spektrums sehr stark von der bei entsprechenden Banden des reinen Jods.

Bei 620° C tritt im Spektrum des Präparates $NiJ_2 + Ni$ ein neues Gebiet kontinuierlicher Absorption auf mit einem Maximum 4150 Å (2·97 eV), das wir der Absorption des Moleküls NiJ_2 zuschreiben (siehe Abb. 5). Das Absorptionsmaximum 4150 Å kann nur in dem geringen Temperaturintervall etwa 20° beobachtet werden (siehe Abb. 4). Bei weiterer Temperaturerhöhung wird dieses Maximum von der kurzwelligen Grenze des entsprechenden Jodspektrumgebietes überdeckt[1]).

3. Elementare Prozesse.

Zur Deutung der erhaltenen kontinuierlichen Spektren der Jodüre und des Bromürs ist es notwendig, die Energie der verschiedenen Dissoziationstypen zu berechnen nach den Gleichungen:

$$(MX_2) + D_1 = (M) + 2\,(X), \tag{1}$$

$$(MX_2) + D_2 = (M) + (X_2), \tag{2}$$

$$(MX_2) + D_3 = (MX) + (X^*), \tag{3}$$

$$(MX_2) + D_4 = (MX) + (X), \tag{4}$$

wo M die Atome des Kobalts oder Nickels und X die Atome des Halogens bezeichnen. X^* ist ein Atom in angeregtem Zustande.

Wie bekannt ist[2])

$$D_1 = Q_{MX_2} + S_M + D_{X_2} + S_{X_2} - S_{MX_2},$$

Q_{MX_2} Reaktionswärme, S_{MX_2} und S_M Sublimationswärme des Salzes und des Metalles, S_{X_2} Verdampfungswärme (Br_2) oder Sublimationswärme (J_2) des Halogens, D_{X_2} Dissoziationsenergie eines Halogenmoleküls.

Alle Größen sollen auf den absoluten Nullpunkt reduziert werden.

Die Sublimationswärme ist beim absoluten Nullpunkt für Kobalt und Nickel die gleiche[3]): $S_{Ni} = 89{\cdot}44$ kcal pro Mol (3·88 eV). Die Be-

---

[1]) Bei der Untersuchung von NiJ_2 (ohne metallisches Nickel) im Bereich von 2360 bis 2280 Å bei $t = 280$ bis 450° C bemerkten wir etwa 17 sehr schwache diffuse Banden, die zu messen nicht gelang. Es ist möglich, daß diese Banden dem Absorptionsspektrum des Jods angehören. [2]) Siehe z. B. K. Butkow, loc. cit. I.
[3]) H. A. Jones, I. Langmuir und G. M. J. Mackay, Physic. Rev. **30** (1927) 201. O. Ruff, Z. angew. Ch. **42** (1929) 807.

Tabelle 1[1]).

	Q_{MX_2}	S_M	D_{X_2} [2])	S_{X_2}	S_{MX_2}	D_4	A [3])	D_3	D_2	D_1
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$NiCl_2$	3·24	3·88	2·48	—	2·73	3·44	0·11	3·55	4·39	6·87
$NiBr_2$	2·67	3·88	1·96	0·36	2·50	3·19	0·45	3·64	4·41	6·37
NiJ_2	1·61	3·88	1·54	0·66	2·22	2·74	0·94	3·64	3·93	5·47
$CoCl_2$	3·33	3·88	2·48	—	1·65	4·02	0·11	4·13	5·56	8·04
$CoBr_2$	2·78	3·88	1·96	0·36	1·52	3·73	0·45	4·18	5·50	7·46
CoJ_2	1·69	3·88	1·54	0·66	1·34	3·05	0·94	3·99	4·57	6·11

rechnung der Sublimationswärme beim absoluten Nullpunkt für Salze (S_{MX_2}) wird an einer anderen Stelle angeführt. Die Reaktionswärmen (Q_{MX_2}) werden den physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen.

Abb. 6.

Wir nehmen an, daß für die zu untersuchenden Kobalt- und Nickelsalze, wie für stark polare Verbindungen[4]) $2\,D_4 = D_1$.

Für stärkere Polarität der Salze CoX_2 und NiX_2 im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen ZnX_2, CdX_2, HgX_2 sprechen die hohen Siedepunkte der Kobalt- und Nickelchlorüre und die geringen Ionisationspotentiale von Ni und Co im Vergleich zu den von Zn, Cd, Hg.

Die Bildungswärme D_1 ist mit D_2 durch das Verhältnis $D_2 = D_1 - D_{X_2}$ verbunden. Abspaltungsenergie des angeregten Halogenatoms $D_3 = D_4 + A$, wo A die Anregungsenergie des Halogenatoms ist[3]).

Tabelle 1 zeigt die Werte der Dissoziationsenergien laut den

[1]) Alle Größen sind in e-Volt ausgedrückt. [2]) H. KUHN, loc. cit. [3]) L. A. TURNER, Physic. Rev. **27** (1926) 397. [4]) Siehe z. B. K. BUTKOW, loc. cit. I.

Gleichungen (1), (2), (3) und (4) und alle zu ihrer Berechnung notwendigen Größen.

In Abb. 6 sind die Energien verschiedener Dissoziationstypen und die Lage der langwelligen Absorptionsmaxima und ihrer langwelligen Grenzen[1]) einander gegenübergestellt. Die Lage der Absorptionsmaxima der Kobalt- und Nickelchlorüre ist den Arbeiten von MIESCHER entnommen[2]).

Die Betrachtung der Abb. 6 führt zur Schlußfolgerung, daß die Absorptionsstreifen der Kobalt- und Nickelhalogenide bei keinem von ihnen als Lichtabsorption mit dem Zerfall nach der Gleichung (1) und (2) aufgefaßt werden können. Die Untersuchung der Chlorüre allein würde es nicht gestatten, die Gültigkeit der Gleichung (3) oder (4) zur Erklärung der elementaren Prozesse bei der Absorption festzustellen, die den zu beobachtenden Streifen entspricht, da die Anregungsenergie des Chloratoms gering ist (0·11 eV).

Wie bekannt, entspricht die Lage des Maximums des kontinuierlichen Absorptionsgebietes dem Übergang eines Teiles der Energie des absorbierten Quantums in kinetische Energie der Zerfallprodukte. Darum ist es notwendig, die Lage der Zeiger, die die Größe der Energie D_3 und D_4 in Abb. 6 angeben, mit den langwelligen Grenzen zu vergleichen, aber nicht mit den Maxima der Absorptionsgebiete der Jodüre und Bromüre.

Tun wir das, so sehen wir, daß der Zerfall nach der Gleichung (3) bei der Lichtabsorption ausgeschlossen werden muß. Folglich müssen die in Abb. 6 angeführten Absorptionsbanden mit der Abspaltung des unangeregten Halogenatoms von dem Molekül MX_2 im Zusammenhang stehen.

Dieses Resultat bestätigt eine von einem von uns früher festgestellte Gesetzmäßigkeit über den Zusammenhang zwischen dem Typus des elementaren photochemischen Prozesses bei dem Molekül MX_2 und der Art seiner chemischen Bindung. Die Gesetzmäßigkeit besteht darin, daß bei stark polaren Molekülen MX_2 das langwellige Absorptionsmaximum der Abspaltung des unangeregten Halogenatoms entspricht, und bei schwach polaren das genannte Absorptionsmaximum mit der Abspaltung des angeregten Halogenatoms im Zusammenhang steht.

[1]) Die ungefähre Lage der langwelligen Grenzen der Absorptionsspektren von $CoCl_2$ und $NiCl_2$ wurde uns liebenswürdig durch eine briefliche Mitteilung von Prof. Dr. E. MIESCHER bekannt gemacht. [2]) E. MIESCHER, loc. cit.

4. Vergleich von Spektren im kristallischen und gasförmigen Zustande. Einwirkung der Art der chemischen Bindung auf die Verschiebung langwelliger kontinuierlicher Absorptionsbanden bei ein- und zweiwertigen Halogensalzen.

Gehen wir zum Vergleich von Nickel- und Kobalthalogenidspektren im kristallischen[1]) und gasförmigen Zustand über. Die genannten Absorptionsspektren sind sowohl im kristallischen als auch im gasförmigen Zustande kontinuierliche Spektren mit mehr oder weniger stark ausgeprägten Absorptionsmaxima. Für den kristallischen Zustand sind diese Banden bedeutend breiter als die für den gasförmigen. Die Lage der Absorptionsbanden für Kobalt- und Nickelhalogenide im kristallischen und gasförmigen Zustand ist in Abb. 7 dargestellt.

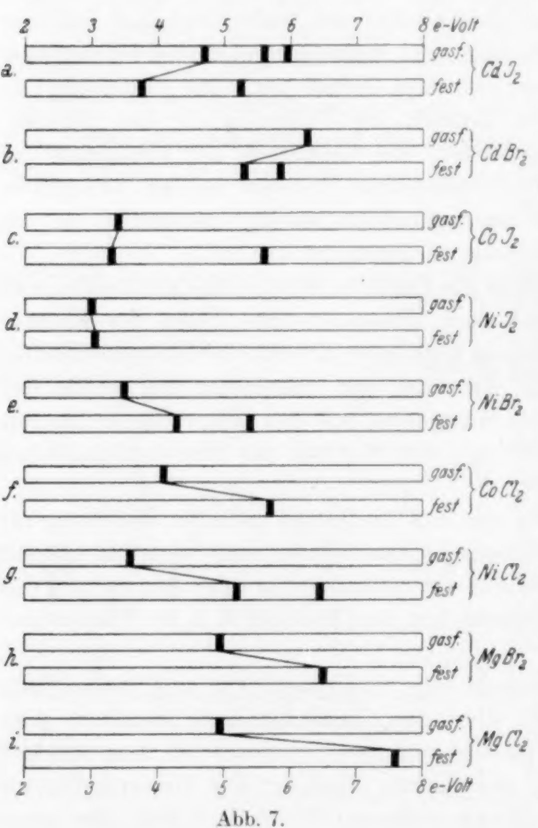


Abb. 7.

Bei den untersuchten Kobalt- und Nickeljodüren befinden sich die langwelligen Absorptionsbanden sowohl für den kristallischen als auch den gasförmigen Zustand ungefähr an derselben Stelle des Spektrums (siehe *c* und *d* in Abb. 7). Beim Nickelbromür ist der langwellige Streifen des Spektrums im kristallischen Zustand im Vergleich zu dem entsprechenden Streifen des Spektrums im Dampfzustand nach den kurzen Wellenlängen hin auf 0·8 eV verschoben. Für Chlorüre ist diese Verschiebung noch bedeutender

[1]) H. Fesefeld, Z. Physik **64** (1930) 741.

und erreicht den Wert von 1·6 eV, und zwar denselben für $CoCl_2$ wie für $NiCl_2$.

So sehen wir, daß bei der Erhöhung der Polarität der Verbindungen die Bandenverschiebung (Kristall → Gas) zunimmt.

Diese Überlegungen gelten auch für andere zweiwertige Halogensalze. So z. B. ist bei schwach polaren Halogenverbindungen des Cadmiums die Bandenverschiebung (Kristall → Gas) negativ (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2. Verschiebung langwelliger Absorptionsbanden im kristallischen und gasförmigen Zustand für Verbindungen des MX_2-Types (in e-Volt).

X	M			
	Cd	*Co*	*Ni*	*Mg*
J	−1·0	−0·1	0·1	—
Br	−0·9	—	0·8	1·6
Cl	—	1·6	1·6	2·6

Polarität → (horizontal); Polarität ↓ (vertical)

Von der schwachen Polarität der Verbindungen CdJ_2, $CdBr_2$ und $CdCl_2$ zeugen einerseits niedrige Siedepunkte im Vergleich zu den der Halogenverbindungen von *Co*, *Ni*, *Sr*, *Ba* und andererseits die bei der Untersuchung des RAMAN-Effektes[1]) der Halogenverbindungen des Cadmiums erhaltenen Ergebnisse.

Bei stark polaren Verbindungen — $MgBr_2$, $MgCl_2$ — erreicht die oben erwähnte Bandenverschiebung ihren höchsten Wert (siehe Tabelle 2). Die fette gebrochene Linie grenzt in der Tabelle 2 die Verbindungen mit positiver Verschiebung der langwelligen Banden (Kristall → Gas) von den Verbindungen mit negativer Verschiebung ab.

Dieselbe Wirkung der Art der chemischen Bindung auf die Verschiebung langwelliger Banden des Spektrums des Stoffes im kristallischen Zustand im Verhältnis zu den entsprechenden kontinuierlichen Absorptionsbanden des Stoffes im gasförmigen Zustand findet auch bei einwertigen Halogeniden statt.

[1]) C. S. VENKATESWARAN, Proc. Ind. Acad. Sci. **1** (1935) 850.

Tabelle 3. Verschiebung langwelliger kontinuierlicher Absorptionsbanden für Verbindungen des *MX*-Types (in e-Volt).

X	*M*		
	Ag	*Tl*	*Cs*
J	− 1·1	− 0·7	1·8
Br	0·3	0·9	2·2
Cl	—	1·1	2·6

Polarität → (horizontal); Polarität ↓ (vertikal)

Tabelle 3 ist auf Grund der experimentellen Resultate von SCHMIDT-OTT[1]) (Dämpfe von *CsX*), von HILSCH und POHL[2]) (Kristalle von *CsX*), von BUTKOW[3]) (Dämpfe von *TlX*), von FESEFELD[4]) (Kristalle von *TlX*, *AgX*) und von FRANCK und KUHN[5]) Dämpfe von *AgX*) zusammengestellt. Wir sehen, daß die Verschiebung langwelliger kontinuierlicher Absorptionsbanden auch bei einwertigen Salzen beim Übergang vom Jodür zum Chlorür und von den Silbersalzen zu den Caesiumsalzen sich vergrößert.

Wie bekannt, nehmen die Salze des einwertigen Thalliums nach der Art der chemischen Bindung eine Mittelstellung zwischen den Halogensalzen des Silbers und des Caesiums ein, da die Verbindungen *TlJ*, *TlBr* und *TlCl* Ionengitter haben und im gasförmigen Zustand[3]) Moleküle mit einer Atombindung besitzen.

Das Bromür und das Chlorür des Silbers wird ebenfalls durch eine Atombindung nur im gasförmigen Zustand gekennzeichnet: *AgJ*, das in Tabelle 3 die geringste Bandenverschiebung (Kristall → Gas) aufweist, ist auch am wenigsten polar, weil es eine Modifikation von Silberjodid mit Atomgitter gibt (*α-AgJ*).

Die fette gebrochene Linie trennt in der Tabelle 3 die Verbindungen mit einer negativen Bandenverschiebung von denen mit einer positiven ab.

Für Caesiumverbindungen, bei denen wir es mit der geringsten

---

1) H. D. SCHMIDT-OTT, Z. Physik **69** (1931) 724. 2) R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **57** (1929) 145; **59** (1930) 812. 3) K. BUTKOW, loc. cit. II. 4) H. FESEFELD, loc. cit. 5) J. FRANCK und H. KUHN, Z. Physik **43** (1927) 164; **44** (1927) 607.

deformierenden Wirkung des Ions Cs^+ im Vergleich zu Tl^+ und Ag^+ zu tun haben, ist die Frequenzdifferenz der Maxima der langwelligen kontinuierlichen Absorptionsbanden im kristallischen und gasförmigen Zustand (siehe Tabelle 3) ungefähr gleich der Sublimationswärme (S_{CsX}) des entsprechenden Salzes bei absolutem Nullpunkt (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4 (in e-Volt).

	Tl			*Cs*	
	S_{MX}	$S_{MX}-A$	Verschieb. der Maxim.	S_{MX}	Verschieb. der Maxim.
J	1·7	0·7	−0·7	2·1	1·8
Br	1·6	1·1	0·9	2·2	2·2
Cl	1·4	1·3	1·1	2·2	2·6

Dieser Umstand kann dadurch erklärt werden, daß der bei Lichtabsorption durch Caesiumsalze im kristallischen[1]) und gasförmigen[2]) Zustand verlaufende elementare Prozeß derselbe ist, es handelt sich nämlich dabei um den Übergang des Elektrons von dem Halogenion zu dem Metallion mit der Bildung unangeregter Halogen- und Metallatome.

Bei Thalliumverbindungen im gasförmigen Zustand ruft die Lichtabsorption den Molekülzerfall in Metallatome im unangeregten und in Halogenatome im angeregten[3]) Zustand hervor. (Es ist überall hier die Rede vom langwelligen Absorptionsstreifen.)

Da es bekannt ist, daß die Thallohalogenide ein Ionengitter haben, kann man offenbar den elementaren Prozeß bei Lichtabsorption durch das Kristall für diese Verbindungen auf die Entstehung der u n a n g e r e g t e n Halogen- und Metallatome zurückführen. Und in der Tat unterscheidet sich die Bandenverschiebung (Kristall → Gas) bei $TlBr_2$ und $TlCl_2$ von der Sublimationsenergie ungefähr um den Betrag der Anregungsenergie des Halogenatoms. Für TlJ, bei dem die Deformation sehr groß ist, sind diese Erwägungen schon unzulänglich.

[1]) R. Hilsch und R. W. Pohl, loc. cit. [2]) J. Frank, H. Kuhn und G. Rollefson, Z. Physik **43** (1927) 155. [3]) K. Butkow, loc. cit. II.

5. Zusammenfassung.

Die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate können folgendermaßen kurz formuliert werden.

1. Es wurden die Absorptionsspektren des Nickelbromür-, Nickeljodür- und Kobaltjodürdampfes im Bereich von 7000 bis 1900 Å erhalten.

2. Die Untersuchung der erhaltenen Spektren hat gezeigt, daß die Absorptionsspektren der Moleküle von $NiBr_2$ und CoJ_2 infolge der thermischen Dissoziation von den Absorptionsspektren der Dissoziationsprodukte — vom Absorptionsspektrum des freien Broms und Jods — überdeckt werden.

Die Absorption von $NiBr_2$ und CoJ_2 ist in geringen Temperaturintervallen in Form von kontinuierlichen Absorptionsmaxima festgestellt worden.

3. Das Spektrum des Moleküls NiJ_2 wird so stark von dem des freien Jods überdeckt, daß das deutliche Absorptionsmaximum des Moleküls NiJ_2 nur unter Zusatz von metallischem Nickel zur untersuchten Substanz erhalten wird.

4. Es ist festgestellt worden, daß die in den Spektren der untersuchten Verbindungen erhaltenen Maxima mit der Abspaltung des unangeregten Halogenatoms aus dem entsprechenden Molekül in Verbindung stehen.

5. Es ist die von einem von uns erhaltene Gesetzmäßigkeit des Zusammenhanges zwischen dem Typ des photochemischen Zerfalls und der Art der chemischen Bindung bestätigt worden.

6. Es ist ein Vergleich von Absorptionsspektren ein- und zweiwertiger Halogensalze im gasförmigen und kristallischen Zustand durchgeführt.

7. Im Absorptionsspektrum des gesättigten Joddampfes bei der Temperatur von 140° bis 150° C ist ein kontinuierliches Absorptionsmaximum bei 2670 Å erhalten worden, das, allem Anschein nach, dem Bandensystem von Pringsheim und Rosen nicht zugeschrieben werden kann.

Leningrad, Physikalisches Institut der Universität.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 128: Oxalsäure.

Von

L. Kahovec, K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 41.)

Die Raman-Spektren der wasserfrei kristallisierten α- und β-Form der Oxalsäure werden neu aufgenommen. Gegenüber dem schon bekannten und hier in seiner Richtigkeit wieder bestätigten Spektrum des kristallisierten Oxalsäuredihydrats ergeben sich merkliche Unterschiede. Auch untereinander unterscheiden sich α- und β-Form; unter anderem durch den auffallenden Umstand, daß im Spektrum der β-Form vier Frequenzen zwischen 2600 und 3100 cm^{-1} auftreten, in der α-Form dagegen deren zwei bei 3100 und 3260; sie sind offenbar $\nu(OH)$-Schwingungen der $O-H-O$-Brücken zuzuordnen. Nach Besprechung der einschlägigen Verhältnisse — Röntgen-, Raman-, Ultrarotbefund — wird auf die Schwierigkeiten verwiesen, die derzeit einem vollen Verständnis der Schwingungsspektren entgegenstehen.

Anläßlich der Absicht, die Raman-Spektren der verwandten Molekülformen von Oxalsäure $CO \cdot OH \cdot CO \cdot OH$, Oxamidsäure $CO \cdot OH \cdot CO \cdot NH_2$ und Oxamid $CO \cdot NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ miteinander zu vergleichen (siehe die nachfolgende Mitteilung 129), mußten wir erkennen, daß über das Spektrum der wasserfreien kristallisierten Oxalsäure, abgesehen von einer offenbar wenig verläßlichen Angabe Hibbens, noch nichts bekannt ist. Wir haben zur Ausfüllung dieser Lücke einerseits das Oxalsäuredihydrat neuerlich spektroskopiert und die vorliegenden Angaben als im wesentlichen richtig bestätigt, andererseits die α- und β-Form der wasserfrei kristallisierenden Oxalsäure mehrfach neu aufgenommen. Die erzielten Ergebnisse sind etwas eigenartig, und es scheint uns nötig, zur Anbahnung ihres Verständnisses auf den ganzen, die Oxalsäure betreffenden Fragenkomplex etwas näher einzugehen.

Dazu stellen wir zunächst die aufschlußreichen Ergebnisse der von den Röntgenspektroskopikern durch Fourier-Analyse erhaltenen Aussagen über die Verteilung der Elektronendichte und die daraus gezogenen Folgerungen auf die Atomentfernungen und Bindungsverhältnisse im Kristall zusammen. Außer den ersten am Hydrat sowie an der α- und β-Form der wasserfreien Oxalsäure durchgeführten

Elementarkörper- und Raumgruppenbestimmungen von HOFFMANN und MARK [1]) liegen genauere Strukturuntersuchungen unseres Wissens vor: von ZACHARIASEN [2]), ROBERTSON und WOODWARD [3]), BRILL, HERMANN und PETERS [4]) an Oxalsäuredihydrat $H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, von HENDRICKS [5]) bzw. HENDRICKS und JEFFERSON [6]) an $H_2C_2O_4$ anhydr. α und β, und an einigen Salzen [KHC_2O_4, $RbHC_2O_4$, $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, $Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O$ und insbesondere $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$].

Das monoklin prismatisch kristallisierende Dihydrat (Raumgruppe C_{2h}^5, mit zwei zentrisch symmetrischen Molekülen in der Elementarzelle) soll nach ZACHARIASEN ein Ionengitter [„Oxoniumoxalat" mit den Ionen $C_2O_4^{2-}$ und $(H_3O)_2^{2+}$] sein, während nach ROBERTSON und WOODWARD Resonanz zwischen den Strukturen Ia und Ib, nach BRILL, HERMANN und PETERS Resonanz zwischen den Strukturen IIa und IIb vorliegt:

R.W.: $HOH\ldots O{=}C(OH){-}C({=}O\ldots HOH)(OH)$ (Ia) $\longleftrightarrow$ $HO\ldots HO{-}C(OH){=}C(OH\ldots OH)(OH)$ (Ib)

B.H.P.: $H_2O\ldots HO{-}C({=}O){-}C({=}O)(OH\ldots OH_2)$ (IIa) $\longleftrightarrow$ $\overset{(+)}{H_3O}\ldots\overset{(-)}{O}{-}C({=}O){-}C({=}O)(\overset{(-)}{O}\ldots\overset{(+)}{OH_3})$ (IIb)

Dieser Unterschied geht auf die Verschiedenheit der errechneten Zahlen für die Atomabstände r (in Å) zurück; die Angaben von B. H. P. dürften die verläßlicheren sein:

	$r(C-C)$	$r(C-O_I)$	$r(C=O_{II})$	$r(O_I-H_2O)$	$r(O_I-H_2O)$	$\sphericalangle O_ICO_{II}$
R.W.	1·43	1·30	1·24	2·84 u. 2·87	2·52	123 1/2
B.H.P.:	1·53	1·28	1·17	2·51 u. 2·96	2·90 u. 2·90	

R.W. finden also den für eine H-Brücke charakteristischen $O\ldots H_2O$-Abstand 2·52 Å für $O_{II}\ldots OH_2$, B.H.P. dagegen finden ihn für die O-Atome $O_I\ldots OH_2$; wobei die Doppelbindung von der Einfachbindung durch den verkürzten Abstand $r(CO)$ unterscheidbar ist.

[1]) H. HOFFMANN und H. MARK, Z. physik. Chem. **111** (1924) 321. [2]) W. H. ZACHARIASEN, Z. Kristallogr. **89** (1934) 442. [3]) J. M. ROBERTSON und I. WOODWARD, J. chem. Soc. London **1936**, 1817. [4]) R. BRILL, C. HERMANN und CL. PETERS, Naturwiss. **27** (1939) 677. [5]) S. B. HENDRICKS, Z. Kristallogr. **91** (1935) 48. [6]) S. B. HENDRICKS u. M. E. JEFFERSON, J. chem. Physics **4** (1936) 102.

Ferner errechnen R.W. weit geringere Unterschiede zwischen $r(CC)$, $r(CO_I)$ und $r(CO_{II})$, als dies bei B.H.P. der Fall ist, so daß erstere auf Bindungsausgleich zwischen allen Bindungen schließen (Mesomerie Ia ↔ Ib), während sich bei letzteren entsprechend dem gegenüber dem Normalwert $r(C-O) \sim 1{\cdot}46$ stark verringerten Abstand $r(C-O) = 1{\cdot}28$ und entsprechend dem Normalwert für $r(C \cdot C)$ ein Bindungsausgleich nur in den CO-Bindungen abzuspielen scheint. — Gemeinsam gilt aber, daß es sich um zentrisch-symmetrische Moleküle handelt, deren C-Atome mit den 4 O-Atomen praktisch in derselben Ebene liegen; somit hat das Molekül praktisch die Symmetrie C_{2h}.

Für die orthorhombisch kristallisierende wasserfreie α-Form findet Hendricks Spaltbarkeit nur parallel zu einer Ebene und folgende Abstände:

$$r(C \cdot C) = 1{\cdot}57; \quad r(C-O_I) = 1{\cdot}29; \quad r(C=O_{II}) = 1{\cdot}22;$$
$$r(O_I - H - O_{II}) = 2{\cdot}55; \quad \sphericalangle O_I C O_{II} = 127°.$$

Es ist also nur ein einziger $r(O-H-O)$-Abstand vorhanden; jedes Säuremolekül ist mit 4 benachbarten Molekülen durch 4 Wasserstoffbrücken verbunden, zu denen es selbst 2 H-Atome beistellt.

Für die monoklin in Nadeln kristallisierende β-Form (erhältlich durch Sublimation der wasserfreien Oxalsäure) findet Hendricks Spaltbarkeit in zwei zueinander senkrechten Ebenen und die folgenden Atomabstände:

$$r(C \cdot C) = 1{\cdot}59; \quad r(C-O_I) = 1{\cdot}30; \quad r(C=O_{II}) = 1{\cdot}20;$$
$$r(O_I - H - O_{II}) = 2{\cdot}71; \quad \sphericalangle O_I C O_{II} = 134°.$$

Wieder ist nur ein $O-H-O$-Abstand angegeben, der jedoch zwischen den für Wasserstoffbrücken 2·52 und für „Hydroxyl"brücken 2·90 (bei diesen verbleibt das H-Atom im ursprünglichen Molekülverband) gültigen Werten liegt. Dabei soll nach Hendricks jedes Molekül nur an zwei benachbarte Moleküle gebunden sein,

```
                                                          ←
 \         O...H—O              O...H—O              /
  >C—C//          \\C—C//          \\C—C\
 //     \         //     \         //     \
           O—H...O              O—H...O
                                                          ←
```

so daß Spaltbarkeit einerseits parallel zur Papierebene, andererseits senkrecht zu ihr in der Richtung der Pfeile entsteht.

Die bisher besprochenen Fälle unterscheiden sich somit in bezug auf die Kristallform und die H-Brücken, nicht aber in bezug auf die Molekülkonfiguration; letztere ist praktisch eben, hat ein Symmetrie-

zentrum, mehr oder weniger ausgeglichene CO-Einfach- und CO-Doppelbindung in trans-Stellung und normale oder eine etwas vergrößerte $C-C$-Distanz. — Anders ist dies beim Salz $(NH_4)_2CO_4 \cdot H_2O$. Hier sind nach HENDRICKS und JEFFERSON die CO-Bindungen völlig ausgeglichen [$r(CO) = 1{\cdot}25 \pm 0{\cdot}02$ bzw. $1{\cdot}23 \pm 0{\cdot}02$] und die beiden Hälften des Ions $C_2O_4^{2-}$ um 28° gegeneinander verdreht; die Konfiguration ist nicht mehr eben; für $r(CC)$ wird 1·58 Å gefunden.

Es sei nun zweitens das Versuchsmaterial über die Schwingungsspektren zusammengestellt. Am Dikaliumoxalat in wässeriger Lösung fanden GUPTA[1]) und EDSALL[2]) in recht guter Übereinstimmung das folgende RAMAN-Spektrum.

306 (2), 454 (3), 900 (6, p), 1308 (4), 1458 (4, p), 1487 (7, p), 1590 (2b), 1647 (1/2b, H_2O?).

An Oxalsäure in wässeriger Lösung beobachteten RAO[3]), HIBBEN[4]), ANGUS und LECKIE[5]), GUPTA[1]), EDSALL[2]). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt; man erhält verläßliche Mittelwerte (letzte Zeile), zu deren Bildung die eckig geklammerten Zahlen nicht herangezogen wurden. Bemerkt sei, daß RAO noch zwei fragliche Frequenzen 248 (?) und 673 (00 ?), HIBBEN eine Frequenz 395 (m), ANGUS und LECKIE eine Frequenz 1684 angeben; sie wurden, weil unsicher, nicht in die Tabelle aufgenommen.

Tabelle 1. Oxalsäure, wässerige Lösung.

RAO	480 (2 b)	845 (3 b)	—	[1430 (00 b)]	1656 (1 b)	1744 (3 b)
HIBBEN . .	453 (m)	842 (st)	[1310 (s)]	1460 (b)	1645 (b)	1740 (m)
ANGUS . .	493	—	1375	—	1647	1749
GUPTA . .	450 (2)	847 (4)	1372 (1/2 b)	1459 (1)	1631 (2 b)	1740 (4)
EDSALL . .	464 (3 b)	852 (6)	1395 (00 b)	1476 (1/2 b)	1652 (2 sb)	1753 (6 b)
Mittel:	468 (3 b)	847 (6)	1381 (0 b)	1465 (1/2 b)	1646 (2 sb)	1745 (6 b)

Das kristallisierte Dihydrat wurde von RAO, HIBBEN, ANGUS und LECKIE, ANAND[6]), ANANTHAKRISHNAN[7]), CANALS und PEYROT[8]) sowie von uns spektroskopiert, wobei wir sowohl mit Hgk-Erregung (Apparatur F_2, Platte Nr. 230, $t=57$) als mit Hge-Erregung (Appara-

[1]) J. GUPTA, Indian J. Physics **10** (1936) 199, 465. [2]) J. T. EDSALL, J. chem. Physics **5** (1937) 508. [3]) C. S. S. RAO, Z. Physik **94** (1935) 536. [4]) J. H. HIBBEN, J. chem. Physics **3** (1935) 675. [5]) W. R. ANGUS und A. R. LECKIE, J. chem. Physics **4** (1936) 83. [6]) B. ANAND, Proc. Indian Acad. Sci. **4** (1936) 603. [7]) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **5** (1937) 200. [8]) E. CANALS und P. PEYROT, C. R. Acad. Sci. Paris **206** (1938) 1179.

tur F_1, Platte Nr. 502, $t = 54$; Platte Nr. 504, $t = 65$) arbeiteten; das Mercksche Präparat wurde dazu zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei aber ANANDS Angaben [457 (1), 533 (1), 692 (1), 840 (2), 1522 (1), 1590 (0b), 1658 (1)] als offenbar gestört nicht aufgenommen wurden. Wieder erhält man verläßliche Mittelwerte, wobei nur bei HIBBEN das nicht begründete Fehlen der Frequenzen oberhalb 1471 auffällt.

Tabelle 2. Oxalsäuredihydrat, Kristallpulver.

I RAO, II HIBBEN, III ANGUS, IV ANANTHAKRISHNAN, V CANALS, VI Graz								
I	473 (2 s)	851 (3 s)	—	[1506 (0 s)]	1640 (00 b)	1758 (1 b)	—	—
II	—	847	1365	1471	—	—	3415 →	3531
III	495	854	—	1471	1661 (b)	1759	—	—
IV	485 (0 s)	854 (6 s)	1360 (1/2)	1486 (2 d)	verdeckt	verdeckt	3432 (6)	3467 (4 b)
V	—	857 (m)	1367 (ss)	1489 (m)	1628 (m)	verdeckt	3429 (st, b)	3477 (m, b)
VI	verdeckt	858 (6)	1366 (1/2)	1486 (2)	1630 (1/2)	1736 (1)	3421 (7, d)	3463 (5, d)
	484 (0 s)	854 (6 s)	1365 (1/2)	1481 (2)	1640 (1/2 b)	1751 (1)	3427 (6 b)	3469 (5, d)

Das kristallisierte Dihydrat ist unseres Wissens die einzige hierher gehörige Substanz, für die Absorptionsmessungen im Gebiete der Grundtöne, also im fernen Ultrarot, durchgeführt wurden. FICHTER[1]) findet als Absorptionsstellen: 740 (0?), 855 ± 8 (3), 1192 ± 14 (15), 1415 ± 15 (0), 1546 ± 6 (0), 1655 bis 1695 (10b), 1887 (0), 2085 (2), 2330 (0?), 2930 bis 3500 (32, Doppelband). Die ±-Zusätze scheinen Genauigkeitsangaben zu sein.

Für wasserfreie Oxalsäure liegen nur Angaben von HIBBEN vor; er findet: 848 (st), 1370 (diff.), 1651 (m), 1740 (?). — Dieses Ergebnis erschien uns nicht recht glaubhaft, da im hohen Frequenzgebiet gerade jene Linien auftreten, die in HIBBENS Aufnahme am Dihydrat fehlen. Da einerseits HIBBEN gar nichts über die Herstellung der verwendeten Substanz und über seine Aufnahmetechnik angibt und da andererseits wir aus vieler Erfahrung wissen, wie sehr bei der üblichen Durchstrahlungsmethode die Vollständigkeit des RAMAN-Spektrums von äußeren Eigenschaften des Kristallpulvers (Durchsichtigkeit, Feinkörnigkeit) abhängt, so hatten wir den Verdacht, daß es sich bei HIBBENS Aufnahmen um zwei verschieden gut brauchbare Kristallpulversorten ein und derselben Substanz, nämlich des Dihydrates, handelte. Nach unseren nun zu besprechenden, an wasserfreier Oxalsäure gewonnenen Ergebnissen verstärkt sich dieser Verdacht.

[1]) R. FICHTER, Helv. phys. Acta **13** (1940) 309.

Tabelle 3. Wasserfreie Oxalsäure; Kristallpulver, α-Form.

	F_1 Nr. 503			F_1 Nr. 508			F_1 Nr. 511			F_2 Nr. 236			F_2 Nr. 239			Mittel	
1	—			—			714	*e*?	00	—			—			—	
2	833	*e*	5	831	*e*	5	831	*f, e*	5	835	*k, i*	2	834	*k*	4	833	5
3	—			1111	*e*	$^1/_2$ d	1109	*e*	0 b	—			—			1110	0 b
4	1180	*e*	0 d	1169	*e*	0	1174	*e*	0	—			1178	*k*	$^1/_2$	1175	0
5	1239	*e*	0	1237	*e*	0	1239	*e*	00	—			1239	*k*	0	1239	0
6	1482	*e*	2	1479	*e*	2	1481	*e*	1	1477	*k*	$^1/_2$ d	1481	*k*	1	1480	2
7	1722	*f, e*	4	1725	*g, f, e*	4	1721	*g, f, e*	4	—			1728	*i*	0	1723	4
8	1783	*e*	2 d	1783	*e*	2 b	1782	*e*	2 b	—			1778	*i*	00	1782	2 b
9	—			—			—			3082	*k*	2 b	3091	*k*	3 b	3086	3 b
10	—			—			—			3267	*k*	$^3/_2$ b	3266	*k*	2 b	3266	2 b

Tabelle 4. Wasserfreie Oxalsäure; Kristallpulver, β-Form.

	F_1 Nr. 514			F_2 Nr. 234			F_2 Nr. 240			F_2 Nr. 241			F_2 Nr. 242			Mittel	
1	—			487	*k*	1	492	*k*	1	—			492	*k*	1	491	1
2	846	*f, e*	5	847	*k, i*	4	850	*k*	4		*k*	4	844	*k, i*	4	847	4
3	947	*e*?	0 d	—			—			—			—			—	
4	1306	*e*	0 d	1303	*k*	$^3/_2$	1308	*k*	$^1/_2$ d		*k*	2 d	1306	*k*	1	1306	1
5	1477	*e*	3	1477	*k*	6	1477	*k*	2 d		*k*	7	1478	*k*	3 d	1477	6
6	1634	*e*	$^1/_2$	—			—			—			—			1634	$^1/_2$
7	1706	*e*	3 b	1707	*i*	0	1714	*i*	00		*i*	0	1714	*i*	0 d	1711	3 b
8	—			2580	*k*	$^3/_2$ b	2582	*k*	$^1/_2$ b		*k*	2 b	2580	*k*	$^1/_2$ b	2581	$^3/_2$ b
9	—			2753	*k*	$^3/_2$	2756	*k*	$^1/_2$ d		*k*	$^3/_2$ b	2757	*k*	$^1/_2$ d	2755	$^3/_2$
10	—			2907	*k*	$^3/_2$ sb	2913	*k*	$^1/_2$ b		*k*	2 sb	2910	*k*	$^1/_2$ d	2911	$^3/_2$ sb
11	—			3093	*k*	$^3/_2$ sb	3110	*k*	$^1/_2$ b		*k*	2 sb	3109	*k*	$^1/_2$ b	3105	$^3/_2$ sb

Die α-Form der wässerfreien Oxalsäure: Die im Vakuum bei 100° entwässerte Oxalsäure wurde nach den Angaben von HOFFMANN und MARK (loc. cit.) in roter rauchender Salpetersäure bis zur Sättigung gelöst und die Lösung langsam abgekühlt. Fp. (u. Zers.) 187°. [Literaturangabe (unbestimmt ob für α oder β!) 189°.] Aufnahmen F_1 Nr. 511, $t=62^1/_2$. F_2 Nr. 236, $t=50$. Wegen starken Untergrundes in F_2 neuerliche Herstellung der Substanz; dann F_1 508, $t=50$, F_2 Nr. 239, $t=56$. — Man erhält das α-Spektrum auch, wenn die bei 100° und 12 mm Druck entwässerte Oxalsäure direkt zur Aufnahme gebracht wird: F_1 Nr. 503, $t=62^1/_2$. Jedoch ergibt sich dabei ein nicht durchscheinendes Pulver, das für die Durchstrahlungsmethode F_2 ungeeignet ist. Die Ergebnisse sind, um ihre Reproduzierbarkeit darzutun, explizit in Tabelle 3 zusammengestellt; dabei ist daran zu erinnern, daß bei *Hge*-Erregung (F_1) die *XH*-Frequenzen in die Grünlücke der Schicht fallen und bei *Hgk*-Erregung die *CO*-Frequenzen meist durch das blaue Triplett verdeckt sind und nur in günstigen Fällen von *Hgi* erregt beobachtet werden können. Bei beiden Apparaturen ist das tiefe Frequenzgebiet (unter 500 cm^{-1}) schlecht zu erfassen.

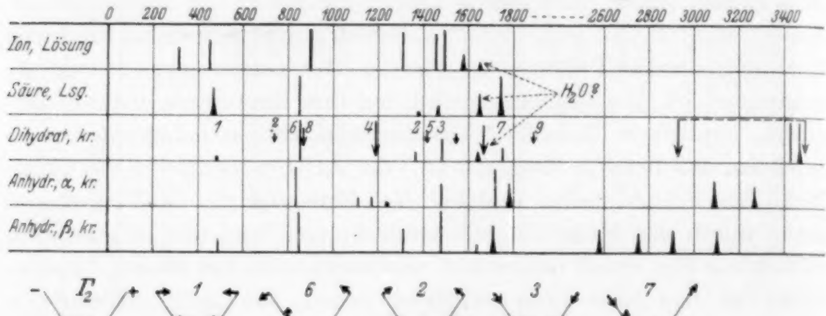
Die β-Form der wasserfreien Oxalsäure. Die wie oben entwässerte Oxalsäure wurde bei etwa 0·01 mm Druck und 120° Luftbadtemperatur zweimal sublimiert. Fp. (u. Zer.) 182°. Die Schmelzpunkte für α- und β sind also merklich verschieden; da jedoch in α-β-Gemischen keine deutliche Schmelzpunktdepression eintritt, geht die Schmelzpunktdifferenz vielleicht auf äußere Ursachen zurück.

Von den in Tabelle 4 eingetragenen Spektren gehören F_2 Nr. 234, $t=50$ zum ersten, F_1 Nr. 514, $t=51$ und F_2 Nr. 240, $t=41$ zum zweiten der hergestellten Präparate; an letzterem wurde 1 Woche später auf Platte F_2 Nr. 241, $t=48$, sowie wieder 1 Woche später und nach Zerreiben der nadelförmigen Kristalle auf Platte F_2 Nr. 242, $t=90$ die Aufnahme wiederholt, da wir eine freiwillige Umlagerung in die α-Form für möglich hielten; das Spektrum blieb aber ungeändert.

Diskussion der Ergebnisse.

In Abb. 1 sind die Messungsergebnisse zeichnerisch zusammengestellt; die in Absorption beobachteten Frequenzen des Dihydrates sind durch senkrechte Pfeile angedeutet, die im Gebiet von 2900 bis 3500 zu einer breiten Doppelbande gehören. Unterhalb der Spektren sind die Schwingungsformen einer ebenen Oxalatgruppe $O_2C \cdot CO_2$

mit ausgeglichenen CO-Bindungen, also mit der Symmetrie D_{2h} schematisch eingezeichnet. Die darunter geschriebenen Auswahlregeln beziehen sich aber auf C_{2h}, also etwa auf eine ebene $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!C{-}C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$-Gruppe in trans-Form; der Unterschied besteht nur darin, daß in D_{2h} ω_6 und ω_7 depolarisiert, Γ_1 in Absorption inaktiv ist. Die Frequenzbezeichnung entspricht der in S.R.E. Erg.-Bd. S. 73/74 gewählten.



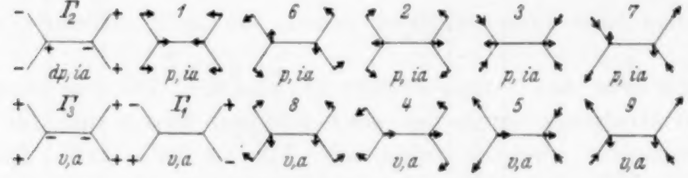


Abb. 1. Die RAMAN-Spektren der Oxalsäure und ihres Ions. Die angegebenen Auswahlregeln gelten für C_{2h}, d. i. $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!C{-}C\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$.

Das erste, was bei Betrachtung der Abb. 1 auffällt, ist das Verhalten der Frequenzen im Bereich ober 2500. Im Dihydrat treten im RAMAN-Spektrum zwei starke und verbreiterte, aber wohl definierte Linien bei 3427 und 3469 auf, während in Absorption ein sich über 500 cm^{-1} erstreckendes Band mit dem Hauptmaximum bei etwa 3450 beobachtet wurde. Nach den von verschiedenen Autoren — vgl. insbesondere ANANTHAKRISHNAN[1]), CABANNES[2]), NAYAR[3]), CANALS und PEYROT[4]) — an mit Wasser kristallisierenden Salzen gemachten Er-

[1]) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **5** (1937) 447. [2]) J. CABANNES, C. R. Acad. Sci. Paris **207** (1938) 700. [3]) P. G. N. NAYAR, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 419. [4]) E. CANALS und P. PEYROT, C. R. Acad. Sci. Paris **207** (1938) 224.

fahrungen, liegen die $\nu(OH)$-Kristallwasserfrequenzen im Intervall von etwa 2900 bis 3600 cm^{-1}. Man wird also zunächst geneigt sein, auch im Oxalsäuredihydrat die beiden erwähnten Linien dem Kristallwasser zuzuschreiben, welche Erklärung notwendig und hinreichend wäre, wenn es sich, so wie ZACHARIASEN meint, um ein reines Ionengitter $C_2O_4^{2-} \ldots 2\,(H_3O)^+$ handeln würde. Später wurde aber, wie weiter oben ausgeführt, das Vorhandensein eines für eine $O-H\ldots O$-Brücke charakteristischen $O\ldots O$-Abstandes 2·51 festgestellt. Eine zu einer solchen H-Brücke gehörige OH-Frequenz — man wird sie bei niedrigeren Werten zu suchen haben — ist vielleicht in Absorption, nicht aber im RAMAN-Effekt des Dihydrates beobachtbar. — Für die wasserfreien Formen, bei denen nach dem Röntgenbefund nicht nur zwei, sondern alle vier O-Atome der C_2O_4-Gruppe Endpunkte von H-Brücken sein sollen, können, da H_2O fehlt, die hohen Frequenzen nur von den OH-Schwingungen solcher Brücken stammen. Gehören somit 3082 und 3267 zu den OH-Brücken mit dem $O-O$-Abstand 2·55 der α-Form, so wären für den $O-O$-Abstand 2·71 der β-Form — vorausgesetzt, daß die Lage des H-Brückenatoms den $O-O$-Abstand in beiden Fällen gleichartig unterteilt — nach der Formel $\omega \sim 1/r^3$ OH-Frequenzen bei etwa 2600 und 2750 zu erwarten. In der Tat wurden (Tabelle 4) bei 2582 und 2756 mittelstarke Linien beobachtet; außerdem aber noch zwei eben so starke Linien 2913 und 3110. Ist es nun schon für die α-Form nicht verständlich, warum zwei verschiedene OH-Frequenzen auftreten, so sind die vier OH-Frequenzen der β-Form erst recht unverständlich. Diese Vervielfachungen auf FERMI-Resonanz zwischen $\nu(OH)$- und Kettenschwingungen zu schieben [z. B. ist bei der α-Form einerseits $1481 + 1728 = 3209$, andererseits $(3086 + 3266)/2 = 3176$; in der β-Form ist einerseits $2 \cdot 1477 = 2954$, andererseits $(2910 + 3102)/2 = 3006$], wird man sich wohl nur schwer entschließen.

Zur Besprechung des Frequenzgebietes der Kettenschwingungen übergehend möchten wir zunächst so, wie in Abb. 1 angedeutet, die meist schwache, aber auch im Ultrarot beobachtbare Bande um 1640 in den drei oberen Spektren der $\delta(OH)$-Schwingung des Wassers zuordnen. Es bleiben dann 6 bis 7 beobachtete RAMAN-Linien, die den 12 Schwingungsformen der 6atomigen Kette gegenüberstehen. Einerseits wegen des Ausfallens von der Hälfte der möglichen Linien, andererseits wegen des Umstandes, daß im Dihydrat nur ein einziges Mal (bei 854) Koinzidenz mit ultraroten Absorptionsstellen eintritt,

wird man mit einigem Recht und in Übereinstimmung mit der Röntgenanalyse auf das Vorhandensein eines Symmetriezentrums schließen. Zwischen den vier Möglichkeiten: D_{2h} (ausgeglichene CO-Bindungen, eben), C_{2h} (entweder ausgeglichene CO-Bindungen und nicht-eben, oder nicht-ausgeglichene CO-Bindungen in trans-Stellung und eben) und C_i (nicht-ausgeglichene CO-Bindungen in trans-Stellung und nicht-eben), für die alle das Alternativverbot gilt[1]) und die gemeinsam 6 Raman-aktive Schwingungen aufweisen (davon polarisiert 3 in D_{2h}, 5 in C_{2h}, 6 in C_i), kann ohne Polarisationsmessungen nicht entschieden werden. Nach dem eingangs besprochenen Röntgenbefund handelt es sich in der kristallisierten Säure um die nahezu ebene, nicht ausgeglichene Struktur

$$\begin{matrix} O & & & & O \\ & \diagdown & & \diagup\!\!\diagup & \\ & & C-C & & \\ & \diagup\!\!\diagup & & \diagdown & \\ O & & & & O. \end{matrix}$$

Will man nun einen Schritt weiter machen und so, wie dies für das Oxalation schon von Gupta[2]) — wir glauben, mit geringem Erfolg — versucht wurde, die Zuordnung der Frequenzen zu den Schwingungsformen vornehmen, so gerät man in Schwierigkeiten. Zum Teil sind diese insofern grundsätzlicher Natur, als gleichrassige Schwingungen mit benachbarten Frequenzen sich so wenig — weit weniger, als in den schematisierten Formen der Abb. 1 zum Ausdruck kommt — in der Schwingungsform unterscheiden, daß der Zuordnungsvorgang seinen Sinn verlieren kann.

Wir sind uns dieser Einschränkung bewußt, wenn wir durch Einschreiben von Ziffern in das Dihydratspektrum der Abb. 1 einen Zusammenhang zwischen den beobachteten Frequenzen und den Schwingungsformen herzustellen suchen. Danach wären die Frequenzen $\omega_5 = 1415$ (*ur*), $\omega_3 = 1481$ (*Ra*), $\omega_7 = 1751$ (*Ra*), $\omega_3 = 1887$ (*ur*) die CO-Valenzfrequenzen; es ist aber auch möglich, daß, soweit ω_3 und ω_2 überhaupt unterscheidbar sind, die beiden zugehörigen Frequenzen zu vertauschen sind und die in allen Spektren der Abb. 1 so lagenkonstante Frequenz 1481 ebenso wie die fast lagenkonstante Frequenz um 850 einer $\delta(CO_2)$-Schwingung zuzuschreiben ist.

Ob man nun ω_2 mit 1481 oder mit 1365 identifiziert, in beiden Fällen erscheint uns diese Frequenz für eine δ-Kettenschwingung unwahrscheinlich hoch zu sein.

---

[1]) In S.R.E. Erg.-Bd., S. 44, Tabelle 6 finden wir ein arges Versehen: Die in dieser Tabelle angegebene Schwingungsklasse „u" ist natürlich v, a und nicht dp, a.

[2]) J. Gupta, Indian J. Physics **10** (1936) 465.

Die nicht als Grundton verwendete schwache Ultrarotfrequenz 1546 könnte man als Kombinationston 354 (?) + 1192 deuten.

Wie immer dies auch sein mag, jedenfalls stellen sich beim Übergang vom Dihydrat zur wasserfreien α- bzw. β-Form insbesondere im Frequenzgebiet um 1700 cm^{-1} merkliche Veränderungen, Frequenzverschiebungen und Verdopplungen ein. Ein Verständnis für diesen Befund bzw. seine Ausnutzung zu einer Aussage über Strukturänderungen wird aber wohl erst nach Kenntnis des Ultrarotspektrums und vielleicht auch der Polarisationsverhältnisse möglich sein.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten, der eine von uns (L. K.) überdies für ein Forschungsstipendium zu danken.

223. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Studien zum RAMAN-Effekt.

Mitteilung 129: Stickstoffkörper XIX: Dicarbonsäure-Amide und Verwandtes.

Von

L. Kahovec und **J. Wagner.**

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 41.)

Es werden die RAMAN-Spektren mitgeteilt von kristallisiertem Oxamid, Malonamid, Succinamid, Oxamidsäure und deren Methyl- und Äthylester, Bernsteinsäureanhydrid, Succinimid, Allantoin, Oxalylharnstoff. In der Diskussion werden die $\delta(NH)_2$- und $\nu(NH_2)$-Frequenzen sowie das Kettenspektrum der Oxamidsäure und des Oxamids in bezug auf die Ähnlichkeit mit den Spektren von Oxalsäure und Stickstofftetraoxyd kurz besprochen.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen von Körpern mit der Gruppe $CO \cdot NH_2$ (Carbaminsäureester[1]), Säureamide[2]), alkylierte Säureamide[3])) haben wir die Amide einiger Dicarbonsäuren sowie einige andere verwandte Substanzen spektroskopiert und berichten hier über die Ergebnisse, die zahlenmäßig im Anhang zusammengestellt sind. Einen bildlichen Überblick gibt Abb. 1. Einzelheiten der Spektren werden im folgenden punktweise besprochen.

1. Der Übergang von der Schmelze zum Kristallpulver kann für die zwei Substanzen Bernsteinsäureanhydrid und Succinimid, die seinerzeit[4]) im geschmolzenen, hier im festen Zustand spektroskopiert wurden, geprüft werden. Es ergab sich im Frequenzgebiet unter 1800 cm^{-1}

für Bernsteinsäureanhydrid:

I krist.:	verdeckt,		636 (4),	— ,	854 (4),	1005 (2),	1227 (1),
II geschm.:	407 (2b),	551 (2b),	616 (4),	708 (1/2),	813 (5),	1003 (1/2 b),	1231 (1),

I krist.:	1400 (1), 1431 (3b),	—	, 1685 (2),	1753 (4b).
II geschm.:	1413 (1b),	1678 (1/2 b),	1782 (1),	1854 (3b).

[1]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 333. [2]) A. W. REITZ und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 339. [3]) K. W. F. KOHLRAUSCH und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 355. [4]) K. W. F. KOHLRAUSCH, A. PONGRATZ und R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 1.

für Succinimid:

I krist.:	verdeckt,	635 (3),	851 (3),	995 (0),	1225 (0),	— ,	1398 (1),
II geschm.:	588 (1),	626 (4),	848 (2),	994 (1),	1221 ($^1/_2$),	1310 ($^1/_2$),	1398 (5),

I krist.:	1431 (2),	1689 (1),	1751 (4 b).
II geschm.:	1440 (4),	— ,	1764 (4 b).

In beiden Fällen, insbesondere aber im ersten, sind nicht unbeträchtliche Unterschiede zwischen den Spektren I und II zu ver-

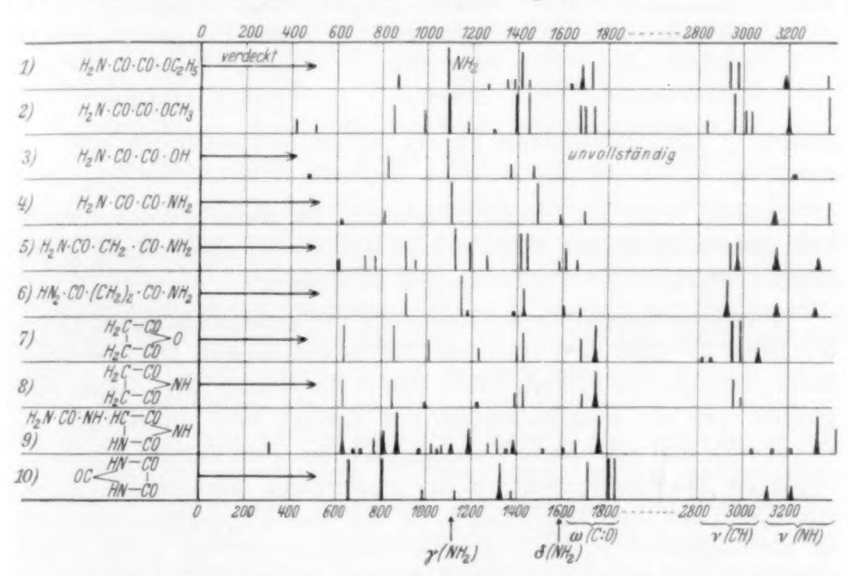


Abb. 1. Kristallpulverspektren von 1. Äthylester, 2. Methylester der 3. Oxamidsäure, 4. Oxamid, 5. Malonamid, 6. Succinamid, 7. Bernsteinsäureanhydrid, 8. Succinimid, 9. Allantoin, 10. Oxalylharnstoff.

merken. Erstens sind, wie auch in vielen anderen Fällen, die Frequenzen des Kristallpulvers I im allgemeinen höher, zweitens aber treten im Gebiet der CO-Frequenzen auch qualitative Unterschiede auf, für die noch keine Erklärung gegeben werden kann. Jedenfalls wirkt sich die spektrale Änderung so aus, daß im kristallinen Zustand die beiden so ähnlich gebauten Körper Nr. 7 und Nr. 8 der Abb. 1 fast identische, im Hinblick auf die niedrige Symmetrie (C_{2v}) allerdings linienarme Spektren aufweisen.

2. Die NH-Deformationsfrequenzen. Die Spektren Nr. 1 bis 6 besitzen im Frequenzgebiet 1090 bis 1150 eine kräftige Linie,

die wir, gestützt auf die Erfahrung an einer Reihe anderer Körper mit NH_2-Gruppe, der $\gamma_1(NH_2)$-Schwingung zuordnen; bei dieser führen die beiden NH-Bindungen eine zur NH_2-Ebene senkrechte Gleichtaktbewegung aus. Zu Vergleichszwecken seien einige andere Beispiele angeführt:

Thioacetamid[1])	$H_2N \cdot CS \cdot CH_3$	krist.	1035 (4)
Thioharnstoff[1])	$H_2N \cdot CS \cdot NH_2$	krist.	1094 (6b)
Formamid[2])	$H \cdot CO \cdot NH_2$	flüss.	1096 (4b)
Hydrazin[3])	$H_2N \cdot NH_2$	flüss.	1100 (6)
Methylamin[4])	$H_3C \cdot NH_2$	flüss.	1110 (0)
Hydroxylamin[5])	$HO \cdot NH_2$	flüss.	1120 (6b)
Carbaminsäureester[6])	$H_2N \cdot CO \cdot OR$	krist.	1127 (2b)
Säureamide[7])	$H_2N \cdot CO \cdot R$	krist.	1149 (3)

Sowohl Höhe als Intensität scheinen bei dieser Frequenz stark vom Substituenten der Aminogruppe, also davon abzuhängen, gegen welchen Partner die NH-Bindungen schwingen.

Eine zweite, meist nur schwache NH-Deformationsfrequenz dürfte im Gebiet um 1600 cm^{-1} (1580 bis 1620) zu suchen sein. Die Anzeichen dafür, daß dies der Fall ist, haben sich in der letzten Zeit — man vergleiche etwa die Untersuchungen von Edsall und Mitarbeitern — so gehäuft, daß wir unsere bisherigen Zweifel wohl aufgeben müssen. Sogar im Absorptionsspektrum des gasförmigen Methylamins wurde eine Linie bei 1625 aufgefunden. In den hier mitgeteilten Spektren ist sie vermutlich in Nr. 1 mit der Frequenz 1637 (0), in Nr. 4 mit 1593 ($^1/_2$b), in Nr. 5 mit 1585 ($^1/_2$), in Nr. 6 mit 1605 ($^1/_2$d) und in Nr. 9 mit 1604 (0) zu identifizieren.

3. Die NH-Valenzfrequenzen zeigen ein Verhalten, das in seinen Einzelheiten nicht leicht zu verstehen ist. Wir stellen im folgenden einige Angaben über sie zusammen:

---

[1]) K. W. F. Kohlrausch und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 229. [2]) L. Kahovec und H. Waszmuth, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 70. [3]) L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. (B) **38** (1937) 96. J. Goubeau, Z. physik. Chem. (B) **45** (1940) 237. J. T. Edsall und H. Scheinberg, J. physic. Chem. **8** (1940) 520. [4]) K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. **68** (1936) 349. [5]) L. Médard, C. R. Acad. Sci. Paris **199** (1934) 421. H. J. Bernstein und W. H. Martin, Trans. Roy. Soc. Canada 31/III (1937) 95. [6]) J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 333. [7]) A. W. Reitz und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 339.

Methylamin	$H_3C \cdot NH_2$	gasf.[1]	—	3360 (10)	3470 (2)
		flüss.	—	3315 (4 b)	3372 (2)
Carbaminsäure-ester	$H_2N \cdot CO \cdot OR$	krist.	3200 (0 b)	—	3405 (1)
Oxamidsaures Methyl	$H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot OCH_3$	krist.	3201 (3 b)	—	3379 (4)
Oxamidsaures Äthyl	$H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$	krist.	3185 (1 b)	—	3371 (1)
Säureamide	$H_2N \cdot CO \cdot R$	krist.	3161 (2 sb)	3333 (1 sb)	—
Oxamid	$H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$	krist.	3141 (1 b)	—	3384 (2)
Malonamid	$H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$	krist.	3148 (2 b)	3328 (2)	—
Succinamid	$H_2N \cdot CO \cdot (CH_2)_2 \cdot CO \cdot NH_2$	krist.	2146 (1 b)	3319 ($^1/_2$)	—
Thioacetamid	$H_2N \cdot CS \cdot CH_3$	krist.	3085 (4 b)	3278 (3 b)	—

Die Frequenzerniedrigung, die im Methylamin beim Übergang vom gasförmigen zum flüssigen Zustand eintritt, hängt zweifellos mit der zunehmenden Assoziation zusammen. In diesen beiden Fällen hat man es aber wohl mit einer regulären Aminogruppe mit zwei gleichartigen NH-Bindungen zu tun. Dies scheint nun bei den übrigen Molekülen der obigen Zusammenstellung nicht mehr der Fall zu sein; die Frequenz- und stellenweise auch die Intensitätsverhältnisse der beiden NH-Valenzfrequenzen sind so stark geändert, daß sie kaum durch das Schwingen einer regulären, endständigen NH_2-Gruppe zu verstehen sind. Man hat vielmehr den Eindruck, als ob eine der beiden NH-Bindungen unverändert geblieben und für die einigermaßen normale Frequenz 3380 bzw. 3330 verantwortlich sei, während die zweite NH-Bindung — wahrscheinlich durch Beteiligung an einer zur Carbonylgruppe eines Nachbarmoleküles führenden Wasserstoffbrücke — eine konstitutive Veränderung erfahren habe.

Daran scheint sich auch beim Übergang zur Schmelze nicht viel zu ändern: Die Carbaminsäureester geben geschmolzen eine etwas erniedrigte Frequenz 3348 (2b); die zweite zu erwartende tiefere Frequenz ist offenbar sehr schwach und wurde auch am Kristallpulver nur zweimal beobachtet. Für Formamid wurden (Kahovec und Wassmuth) im festen Zustand zwei Linien mit den Frequenzen 3134 (2b) und 3282 (0sb) gefunden, die beim flüssigen Zustand zu einem breiten Band (3122 → 3463) mit schlecht ausgeprägten Maxima bei etwa 3180 und 3350 zusammenfließen. In beiden Fällen wird aber im flüssigen Zustand der gleiche Frequenzbereich besetzt wie im festen.

[1]) J. S. Kirby-Smith und G. G. Bonner, J. chem. Physics 7 (1939) 880.

4. Oxamidsäure (Nr. 3) und Oxamid (Nr. 4 in Abb. 1) gehören zu den einfachsten der hier untersuchten Ketten. Die Spektren der Kette zeigen, wie ja auch nach der Strukturformel zu erwarten ist, starke Ähnlichkeit mit den Spektren von kristallisiertem Stickstofftetraoxyd (SUTHERLAND[1]) und kristallisierter Oxalsäure (vgl. die vorangehende Mitteilung). Man muß sich nur in Abb. 2 die zu NH_2-Deformationsschwingungen gehörigen Linien 1100 und 1590 wegdenken, um die Ähnlichkeit hervortreten zu lassen. Die in den ersten

Abb. 2. RAMAN-Spektren von 1. Stickstofftetraoxyd; 2., 3., 4. Oxalsäure, 5. Oxamidsäure, 6. Oxamid. Alle kristallisiert.

zwei Zeilen von Abb. 2 eingetragene Bezifferung bezieht sich auf die von SUTHERLAND und von uns getroffene Zuordnung zu den Schwingungsformen (vgl. Abb. 1 in der vorangehenden Mitteilung). Die Verdopplung der Linie ω_3 in Stickstofftetraoxyd wird von SUTHERLAND auf FERMI-Resonanz mit der Oktav einer nicht beobachteten ultrarot aktiven Frequenz $\Gamma_3 = 680$ zurückgeführt. — Dem Vergleich mit Oxalsäure zufolge wären somit die Frequenzen 1699 (1), 1440 (5), 809 (1) als die Valenz- und Deformationsschwingungen einer vermutlich einigermaßen ausgeglichenen $C{\overset{O}{\underset{NH_2}{<}}}$-Gruppe anzusehen.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten, der eine von uns (L. K.) überdies für ein Forschungsstipendium zu danken.

[1]) G. B. B. M. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. London **141** (1933) 342, 535.

Anhang.

Wie üblich bedeutet im folgenden F_1 die Festkörperapparatur, die mit *Hge*-Erregung und Aufstrahlung arbeitet[1]), F_2 die Apparatur mit Durchstrahlung, gekreuzten Filtern und *Hgk*-Erregung.

1. Oxamid. $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot NH_2$ (krist.). Käufliches Präparat, einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 415° (Lit. 417°). Pl. F_1, 442, $t=49$; F_2 172, $t=72$. *Sp* m., *Ugd* m.-st.; $n=16$.

$\Delta\nu = 624$ (0?) (*k*); 809 (1) (*k, e*); 1106 (5) (*k, f, e*); 1490 (5) (*k, f, e*); 1593 (1/2 b) (*k, e*); 1699 (1) (*e*); 3141 (1 b) (*k, e*); 3384 (2) (*k, e*).

2. Malonamid $H_2N \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (krist.). Dargestellt aus malonsaurem Diäthyl und wässeriger NH_3-Lösung. Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 170° (Lit. 170°); Pl. F_1 441, $t=38$; F_2 168, $t=49$; F_2 171, $t=53^1/_2$; *Sp* st., *Ugd* m.; $n=35$.

$\Delta\nu = 603$ (1/2) (*k*?); 726 (1) (*k, e*); 774 (1) (*k, e*); 911 (3) (*k, f, e*); 948 (1/2) (*k, e*); 1126 (5) (*k, i, f, e*); 1189 (3) (*k, f, e*); 1265 (1) (*k, e*); 1418 (4) (*k, e*); 1445 (4) (*k, e*); 1585 (1/2) (*k, e*); 1619 (2) (*k, e*); 1664 (1/2) (*e*); 2940 (3) (*k, e*); 2977 (2 b) (*k, e*); 3148 (2 b) (*k, e*); 3328 (1 b) (*k*).

3. Succinamid $H_2N \cdot OC \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Heyl. reinst). Einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 254° (Zers.) (Lit. Zersetzung bei 200° bzw. bei 242°). Pl. F_1 489, $t=48$; Pl. F_2 218, $t=6$; *Sp* m., *Ugd* m.; $n=18$.

$\Delta\nu = 904$ (2) (*k, e*); 1159 (7) (*k, f, e*); 1284 (0) (*e*); 1386 (00?) (*e*); 1428 (3 b) (*k, e*); 1605 (1/2 d) (*k, e*); 1680 (1/2) (*k, e*); 2931 (4 d) (*k, e*); 3146 (1 b) (*k, e*); 3319 (1/2 b) (*k, e*).

4. Oxamidsäure $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot OH$ (krist.). Darstellung: Zu einer siedenden Lösung von Oxamäthan in H_2O wurde allmählich NH_3 aqu. bis zur bleibenden alkalischen Reaktion zugesetzt. Danach abgekühlt, von Oxamid abgefiltert, das Filtrat eingeengt und die Oxamidsäure durch konzentrierte Salzsäure und Kühlung zum Auskristallisieren gebracht. Noch einmal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 210° und Zersetzung (Lit. 210° und Zersetzung). Pl. F_1 447, $t=58$; F_2 224, $t=34$; *Sp* m.; *Ugd* sst., $n=11$.

$\Delta\nu = 480$ (0?) (*k*); 824 (2) (*k, e*); 1089 (5) (*k, i, e*); 1371 (1) (*k, e*); 1472 (1) (*k, e*); 3227 (0) (*e*).

5. Oxamidsaures Methyl $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot OCH_3$ (krist.). Darstellung aus oxalsaurem Dimethyl in $H_3C \cdot OH$ und der berechneten Menge NH_3 in $H_3C \cdot OH$. Die Flüssigkeit wurde mit Aktivkohle erhitzt und filtriert, wobei geringe Mengen Oxamid entfernt wurden. Der aus dem abgekühlten Filtrat auskristallisierte Ester wurde nochmals aus $H_3C \cdot OH$ mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 125° (Lit.?). Pl. F_1 497, $t=52$; Pl. F_2 223, $t=8$; F_2 224, $t=23$. *Sp* st., *Ugd* m.; $n=34$.

$\Delta\nu = 441$ (1/2) (*k*); 505 (1/2) (*k*); 854 (3) (*k, f, e*); 987 (2) (*k, e*); 1102 (10) (*k, f, e*); 1279 (1/2) (*k, e*); 1295 (0?) (*k, e*); 1397 (11) (*k, i, f, e*); 1448 (8) (*k, e*); 1679 (3) (*e*); 1700 (3) (*i, e*); 1740 (3) (*i, e*); 2838 (1) (*k*); 2959 (8) (*k, e*); 3008 (2) (*k*); 3039 (2) (*k*); 3201 (3 b) (*k, e*); 3379 (4) (*k, e*).

---

[1]) A. W. Reitz, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 181.

6. Oxamäthan $H_2N \cdot OC \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (krist.) (Heyl). Einmal aus Isopropylalkohol mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 116° bis 117° (Lit. 114° bis 115°). Pl. F_1 691, $t=48$; Pl. F_2 219, $t=9$; *Sp* m., *Ugd* m.; $n=24$.

$\Delta\nu=$ 869 (1) (*k, e*); 1095 (6) (*k, e*); 1273 (0) (*k, e*); 1356 (1/2?) (*e*); 1383 (1/2) (*k, e*); 1414 (4) (*k, e*); 1450 (1/2) (*k, e*); 1637 (0) (*e*); 1684 (2b) (*e*); 1730 (3) (*e*); 2936 (3d) (*k, e*); 2976 (3d) (*k, e*); 3185 (1b) (*k, e*); 3371 (1) (*k, e*).

7. Bernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix} \!\!> O$ (krist.). Zweimalige Sublimation im Hochvakuum (0·1 mm, 130° bis 140° Luftbadtemperatur). Fp. 124° (Lit. 120°). Wegen auftretenden Untergründen wurde nochmals aus $CHCl_3$ mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 125°. Pl. F_1 439, $t=48$; Pl. F_2 173, $t=48$, F_2 174, $t=48$; *Sp* m., *Ugd* s.-m.; $n=27$.

$\Delta\nu=$ 636 (4) (*k, e*); 854 (4) (*k, i, f, e*); 939 (0?) (*e*); 1005 (2) (*k, e*); 1227 (1) (*k, e*); 1400 (1) (*k, e*); 1431 (3) (*k, e*); 1685 (2) (*e*); 1753 (4b) (*i, e*); 2818 (00) (*k*); 2859 (00) (*k*); 2953 (10) (*k, i, e*); 2992 (5) (*k, i, e*); 3068 (1/2 b) (*k*).

8. Succinimid $\begin{matrix} H_2C-CO \\ | \\ H_2C-CO \end{matrix} \!\!> NH$ (krist.) (Heyl). Zweimal im Vakuum destilliert (1 mm Druck, 170° bis 180° Luftbadtemperatur). Fp. 126° (nach vorherigem Sintern). (Lit. 126°.) Pl. F_1 490, $t=54$; *Sp* m., *Ugd* m.; $n=10$.

$\Delta\nu=$ 635 (3); 851 (3); 995 (0); 1225 (0); 1398 (1); 1431 (2); 1689 (1); 1751 (4b); 2959 (3); 2993 (1/2).

9. Allantoin $\begin{matrix} H_2N \cdot OC \cdot HN \cdot HC-CO \\ | \\ HN-CO \end{matrix} \!\!> NH$ (Fraenkel-Landau). Aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 230° und Zersetzung (Lit. 231° und Zersetzung). Pl. F_1 373, $t=56$; Pl. F_2 66, $t=20$, F_2 67, $t=30$. *Sp* m., *Ugd* m.; $n=44$.

$\Delta\nu=$ 302 (1/2) (*k*); 633 (4b) (*k, g, f, e*); 676 (00) (*e*); 718 (00) (*e*); 768 (1) (*k, e*); 808 (2b) (*k, e*); 873 (5b) (*k, e*); 973 (0) (*e*); 1022 (1/2) (*k, e*); 1047 (00) (*e*); 1069 (1/2) (*k, e*); 1117 (1/2 b) (*k, e*); 1190 (2b) (*k, e*); 1274 (1/2) (*k, e*); 1320 (1) (*k, e*); 1363 (0) (*e*); 1390 (1b) (*k, e*); 1520 (00) (*k, e*); 1604 (0) (*k, e*); 1660 (1) (*e*); 1766 (4b) (*i, f, e*); 3037 (0) (*k*); 3128 (0) (*k*); 3214 (0) (*k*); 3333 (4b) (*k, i*); 3428 (2) (*k*).

10. Oxalylharnstoff (Parabansäure) $OC \!\!<\!\! \begin{matrix} HN-CO \\ | \\ HN-CO \end{matrix}$ (Heyl). Zweimal aus H_2O mit Aktivkohle umkristallisiert (durch Glasfrittenfilter G 2 filtriert). Fp. 241° und Zersetzung (Lit. 242° bis 244° und Zersetzung). Pl. F_1 449, $t=48$; Pl. F_2 225, $t=13$; F_2 226, $t=33$; *Sp* st., *Ugd* s.; $n=27$.

$\Delta\nu=$ 662 (9) (*k, i, g, e, f*); 805 (5) (*k, e*); 983 (1/2) (*k, e*); 1128 (1/2) (*k, e*); 1338 (4b) (*k, i, e*); 1383 (1/2) (*k, e*); 1718 (4) (*i, e*); 1816 (9) (*k, i, f, e*); 1840 (7) (*k, i, f, e*); 3115 (1b) (*k*); 3220 (1b) (*k*).

224. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 130: Stickstoffkörper XX: Tetranitromethan.

Von

K. W. F. Kohlrausch und H. Wittek.

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 41.)

Um zwischen den einander widersprechenden Angaben Milones und Médards über das Raman-Spektrum des Tetranitromethans zu entscheiden, wurde die Aufnahme mit großer Dispersion wiederholt und Médards Messungen als richtig bestätigt. Um einen Schluß auf die Struktur zu ermöglichen, wurden die Polarisationsverhältnisse im Raman-Spektrum bestimmt; die Ergebnisse lassen sich am besten vereinbaren mit einer zur Symmetriegruppe S_{4u} gehörigen Struktur $C(NO_2)_4$. Das gleiche Raman-Spektrum und somit die gleiche Struktur hat die Substanz auch in CCl_4-Lösung bzw. in Kristallform, das ist also in jenen beiden Zuständen, an denen die Dipolmomentmessung bzw. Röntgenuntersuchung vorgenommen wurde.

Für Tetranitromethan werden zur Erklärung seines chemischen Verhaltens verschiedene Strukturformeln vorgeschlagen, insbesondere

$$\text{I: } C(NO_2)_4 \quad \text{und} \quad \text{II: } ON \cdot O \cdot C(NO_2)_3.$$

Struktur I ist durch Messung des Dipolmomentes gestützt, für welches Weissberger und Sängewald[1]) in CCl_4-Lösung den Wert $\mu \sim 0{\cdot}19 \cdot 10^{-18}$ fanden; das Molekül ist also innerhalb der Fehlergrenzen frei von Dipolmoment. Eine weitere, allerdings nicht sehr überzeugende Stütze für Struktur I kann man in Beobachtungen Stosicks erblicken, der den Ergebnissen seiner Elektronenbeugungsmessungen am besten gerecht zu werden glaubt, wenn er folgendes sehr spezialisiertes Modell zugrunde legt: Struktur I mit $r(CN) = 1{\cdot}47$, $r(NO) = 1{\cdot}22$ Å, $\sphericalangle ONO$ der Nitrogruppe 127°. Der Teil CN_4 hat Tetraedersymmetrie; die NO_2-Gruppen sind gegenüber der in Abb. 1 gezeichneten Stellung (Symmetriegruppe S_{4u}) gleichsinnig um 30° verdreht und führen um diese Ruhelage Drehschwingungen mit einer Amplitude von 20° aus. Die Symmetrie geht dabei von S_{4u} auf S_4 herunter. Der kleinste Ruhelagenabstand zweier zu verschiedenen NO_2-Gruppen gehöriger O-Atome beträgt 2·57, zweier zur gleichen NO_2-Gruppe gehöriger O-Atome 2·18 Å.

[1]) A. Weissberger und R. Sängewald, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 701.
[2]) A. J. Stosick, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 1127.

Für Struktur II sprechen Pulver-Röntgendiagramme von MARK und NOETHLIN[1]); sie schließen aus den Aufnahmen, daß die Richtungen der CN-Bindungen zwar der regulären Tetraederstruktur entsprechen, daß jedoch nur drei der NO_2-Gruppen einander gleichwertig seien, die vierte aber axiale Symmetrie habe und als Oxynitrosogruppe aufgefaßt werden müsse. Das Molekül gehört dann zur Symmetriegruppe C_{3v}. — Allerdings ist sofort einzuwenden, daß dann die $C-O-N=O$-Gruppe gestreckt sein müßte, was anderen Erfahrungen widerspricht.

Die Aussagen des RAMAN-Spektrums — Ultrarotmessungen scheinen keine vorzuliegen — heranzuziehen wurde zuerst von MILONE[2]) versucht. Aus seinem, wie sich nun herausstellt, unzureichenden RAMAN-Spektrum glaubte er — ohne Kenntnis des Polarisationszustandes — eine gar nicht zu erwartende und auch gar nicht vorhandene Ähnlichkeit mit dem Typus eines CCl_4-Spektrums erkennen, und daraus auf die Struktur $C(NO_2)_4$ schließen zu können. Wenn dieser Schluß nun auch das richtige trifft, so ist er doch in das Spektrum hineingelesen und eine auch nur einigermaßen beweiskräftige Begründung ist in MILONES Arbeit nicht zu finden. Trotzdem ist sie eine der ganz wenigen unter vielen hundert anderen, weit wertvolleren RAMAN-Untersuchungen, die in dem bekannten Buch HÜCKELS[3]) der Erwähnung wert befunden wurde.

Etwas später hat MÉDARD[4]) die Messungen wiederholt, Frequenzwerte erhalten, die sich von denen MILONES nicht unerheblich unterscheiden und dessen Schlußweise als unzulässig bemängelt.

Im Hinblick auf die bestehenden Unstimmigkeiten in den Angaben über das RAMAN-Spektrum wurden Neumessungen mit großer Dispersion sowie die noch fehlende Bestimmung der Polarisationsverhältnisse durchgeführt. Wir berichten hier über die Ergebnisse und legen sie einer Diskussion der in Frage kommenden Strukturen zugrunde.

Die Versuchsergebnisse und ihre Diskussion.

Mit der im hiesigen Institut zur Verfügung stehenden REITZschen Polarisationsapparatur wurden drei Aufnahmen gemacht[5]), deren

[1]) H. MARK und W. NOETHLIN, Z. Kristallogr. **65** (1927) 435. [2]) M. MILONE, Gazz. chim. Ital. **63** (1933) 453. [3]) W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. 2. Aufl. 2. Band, S. 74. [4]) L. MÉDARD, J. Chim. physique **32** (1935) 136. [5]) Diese Aufnahmen wurden schon vor einigen Monaten von Herrn K. BRADACZ durchgeführt und später von uns nochmals ausgewertet.

Resultate in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Bei der Mittelbildung erhielten die Zahlen der Aufnahme Nr. 552 doppeltes Gewicht. Für die Linie $\Delta\nu = 60$, die in das an die klassisch gestreute Erregerlinie *Hge* unmittelbar anschließende Kontinuum fällt, subjektiv aber sowohl im π- als σ-Spektrum deutlich zu erkennen ist, ist die Angabe „*dp*?" nur subjektive Schätzung; das gleiche trifft für die Linien 668 sowie 860 und 1344 zu; bei 668 wegen zu geringer Gesamtintensität, bei 860 und 1344 deswegen, weil die Intensität im σ-Spektrum zu gering war; es dürfte in den letzten beiden Fällen ϱ zwischen 0·02 und 0·08 liegen. Zwecks Mittelung der Intensitäten wurden die J-Werte an der Stelle $\Delta\nu = 1273$ angeglichen.

Tabelle 1. Tetranitromethan, Polarisationsmessungen.

$\Delta\nu$	Schätzung		Mittel		Einzelwerte					
					Pl. 551, $t=48$		Pl. 552, $t=72$		Pl. 554, $t=72$	
	$i(\pi)$	$i(\sigma)$	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I	ϱ
64	4	3	—	*dp*?	—	—	—	—	—	—
193	1	1/2	(37)	(1·06)	(25)	(1·24)	(44)	(0·98)	(34)	(1·03)
228	3/4	1/2	((30))	((0·87))	—	—	((30))	((0.87))	—	—
356	10	6	146	0·39	144	0·42	148	0·37	145	0·40
412	5	4 1/2	46	0·88	47	1·02	46	0·84	47	0·81
608	1	1/4	14	1·05	((14))	((1·44))	14	0·99	13	0·79
668	00	00	—	*dp*?	—	—	—	—	—	—
808?	1	1/2	11	0·98	—	—	12	1·08	(10)	(0·77)
860	8	—	43	*pp*	39	*pp*	43	*pp*	46	0·16
997	5 *v*	3 *v*	22	0·86	22	1·03	22	0·81	21	0·81
1273	8 *v*	7 1/2	45*	0·82	45*	0·86	45*	0·82	45*	0·79
1344	8	—	37	*pp*	31	*pp*	24	*pp*	33	*pp*
1614	6	5 1/2	25	0·81	24	0·98	26	0·75	25	0·78
1648	5	5	22	0·87	21	0·97	23	0·85	22	0·81

In Tabelle 2 sind die derzeit vorliegenden Raman-Spektren zusammengestellt. Das hier verwendete $C(NO_2)_4$ wurde mehrmals im Vakuum destilliert, hatte dann eine schwach grünlichgelbe Farbe und den $Kp._{12} = 34°$ bis $35°$ bzw. $Kp._{760}$ 120° unter teilweiser Zersetzung (Lit. Kp. 126°). In der 2. Spalte sind die Angaben Milones, in der 3. jene Médards, in der 4. und 5. Spalte die an den Polarisationsaufnahmen (Intensitäten nach Tabelle 1) bzw. an Aufnahmen mit großer Dispersion (Zeiß-Apparatur) gemessenen Frequenzen eingetragen.

Tabelle 2. Tetranitromethan, Raman-Spektrum.

Nr.	Milone	Médard	Graz		ϱ
1	—	—	64	54 (5 v) (*e*)	*dp*?
2	185 (2)	193 (m)	193 (3·7)	194 (8 b) (± *e*)	*dp*
3	280 (2)	227 (m)	228 (3·0)	227 (8 b) (± *e*)	*dp*
4		355 (sst)	356 (14·6)	354 (15 sb) (*g*, *f*, ± *e*)	*p*
5				396 (4 ?) (*e* ?)	—
6	415 (2)	410 (m, b)	412 (4·6)	410 (8 sb) (± *e*)	*dp*
7	495 (0)	596 (s)	608 (1·4)	605 (4) (*e*)	*dp*
8	640 (0)	680 (ss)	668	671 (0) (*e*)	*dp*?
9			808 (1·1)	806 (4) (*e* ?)	*dp*?
10	852 (1)	857 (st)	860 (4·3)	865 (12 s) (*g*, *f*, *e*)	*pp*
11	1012 (1)	998 (m, b)	997 (2·2)	1001 (6 bv) (*e*)	*dp*
12		1270 (st)	1273 (4·5)	1268 (13 sb) (*f*, *e*)	*dp*
13	1336 (2)	1342 (m)	1344 (3·7)	1341 (12 sb) (*e*)	*pp*
14				1389 (00 ?) (*e*)	—
15				1466 (00 ??) (*e*)	—
16	1582 (2)	1610 (mst)	1614 (2·5)	1609 (10 b) (*f*, *e*)	*dp*
17	1614 (1)	1646 (mst)	1648 (2·2)	1648 (10) (*e*)	*dp*

Zu Tabelle 2 wäre zu bemerken: Bei Milones Beobachtung könnte man fast im Zweifel sein, ob die von ihm spektroskopierte Substanz wirklich $C(NO_2)_4$ war; anders kann man sich das Fehlen der starken Linien Nr. 3, 4, 12, die schlechte Übereinstimmung der Frequenzwerte Nr. 7, 8, 16, 17 und die ganz andere Intensitätsverteilung schwer erklären. Mit den Angaben Médards stimmen die unsrigen gut überein. Die neu gefundene Linie Nr. 1 ist sicher reell; bei der Linie Nr. 5, die erst bei stärkerer Auflösung als schwache Schwärzungsverstärkung in der nach Blau diffus auslaufenden Verbreiterung der Linie Nr. 6 auftritt, ist die Realität nicht gesichert; es ist aber möglich, daß es sich um eine selbständige Linie handelt. Ferner fällt Linie Nr. 9, wenn von *Hge* erregt, zusammen mit *Hgf*-865; letztere müßte aber hoch polarisiert sein, während für Nr. 9 Anzeichen — die Messung dieser schwachen Linie im σ-Spektrum ist nicht sehr verläßlich — für Depolarisation vorliegen. Und schließlich ist die Realität der Linien Nr. 14 und 15 sehr fraglich, da sie an der Grenze der Beobachtbarkeit liegen; übrigens könnte es sich um Kombinationstöne handeln, da $54+1341=1395$ und $194+1268=1462$ ist. Nr. 14 und 15 dürften daher wohl als Grundtöne ausscheiden. — Zu vermerken ist noch, daß alle Linien der Tabelle 2 breit und verwaschen (*b*, *v*) sind, mit Ausnahme von Linie Nr. 10; diese steht an Schärfe der bekannten Benzollinie 992 in nichts nach.

Die höchste Symmetrie, die $C(NO_2)_4$ annehmen kann, ist S_{4u}; dazu müssen die NO_2-Gruppen so gedreht werden, daß zwei zueinander

senkrechte und sich in der S_4-Achse schneidende Symmetrieebenen σ_v entstehen. Schließt, wie in Abb. 1, die Ebene der NO_2-Gruppe mit der CN-Bindung einen Winkel ein (die O-Atome sind „allgemeine" Punkte ohne Eigensymmetrie), so kann dies auf zwei Arten bewerkstelligt werden: entweder so, wie in Abb. 1 (Modell A) oder so, daß alle NO_2-Gruppen um 180° gedreht werden; da in letzterem Falle die O-Atome einander schon recht nahe kommen, halten wir dieses Modell für unwahrscheinlich (vgl. STOSICKS Angaben über den $O-O$-Abstand). Liegt die CN-Bindung in der gleichen Ebene wie die NO-Bindungen der zugehörigen NO_2-Gruppe, dann gibt es wieder zwei Möglichkeiten S_{4u} zu realisieren: Der eine Fall, bei dem die O-Atome als allgemeine Punkte symmetrisch zu σ_v liegen, unterscheidet sich in der Abzählung nicht vom Modell A; der zweite Fall, bei dem die NO-Bindungen in die σ_v-Ebene zu liegen kommen und die O-Atome dadurch Eigensymmetrie erhalten, liefert eine etwas geänderte Abzählung (Modell B). Die hierzu nötige Ebenheit der CNO_2-Gruppe hat eine gewisse Stütze in den Polarisationsverhältnissen, die im RAMAN-Spektrum von Nitromethan gefunden wurden (vgl. die Diskussion bei PENDL, REITZ und SABATHY[1])).

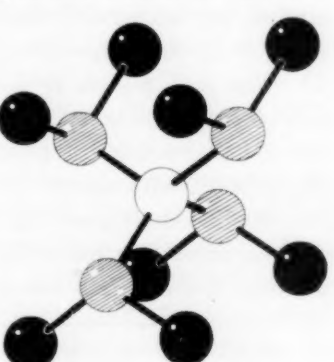


Abb. 1. $C(NO_2)_4$-Modell A mit der Symmetrie S_{4u}.

Die Symmetrieeigenschaften der Schwingungen von Modell A sowie die Auswahlregeln sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei der Abzählung wurde so vorgegangen, wie wenn die ν-(Valenz-), δ-(Deformations-), γ-(Deformation $\perp$ zur NO_2-Ebene)-Schwingungen der NO_2-

Tabelle 3. $C(NO_2)_4$ mit der Symmetrie $S_{4u} = D_{2d} = V_d$ (vgl. Abb. 1).

Symmetrieeigenschaften					Auswahl	Abzählung				
Klasse	S_4^z	C_2^z	C_y	σ_v		$\delta(CN_4)$	$\nu(CN_4)$	$\gamma(NO_2)$	$\delta(NO_2)$	$\nu(NO_2)$
A_1	s	s	s	s	p, ia	1	1	1	1	1
A_2	s	s	as	as	v, ia	—	—	1	1	1
B_1	as	s	s	as	dp, ia	1	—	1	1	1
B_2	as	s	as	s	dp, a	1	1	1	1	1
E	e	as	e	e	dp, a	1	1	2	2	2

[1]) E. PENDL, A. W. REITZ und R. SABATHY, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 508.

Gruppen einerseits, des CN_4-Tetraeders andererseits zu unterscheidbaren „charakteristischen" Frequenzen führen würden. Dies ist wohl nur für die NO-Valenzschwingungen einigermaßen zutreffend, erleichtert aber die Übersicht.

Bei dem von Stosick den Elektronenbeugungsmessungen angepaßten Modell C (vgl. weiter oben) gehen wegen der gleichphasigen Verdrehung der NO_2-Gruppen alle Symmetrieelemente bis auf S_4^z und C_2^z und damit die Unterschiede zwischen den Klassen A_1 und A_2 bzw. B_1 und B_2 verloren. In der so entstehenden Symmetriegruppe S_4 gibt es nur mehr drei Schwingungsklassen mit den Auswahlregeln: A: p, ia (8 Schwingungen); B: dp, a (9); E: dp, a (8).

Für das Modell D von Mark und Noethlin $[ONO \cdot C(NO_2)_3]$ mit einer gestreckten, in der C_3-Achse liegenden Gruppe $CONO$ und mit der Symmetrie C_{3v} gibt es ebenfalls nur drei Schwingungsklassen: A_1: p, a (9 Schwingungen); A_2: v, ia (2); E: dp, a (11).

Somit erhält man für die Zahl der Raman-Linien die folgende summarische Gegenüberstellung von Erwartung bezüglich der vier Modelle A bis D und von experimentellem Befund:

Modell	Symmetriegruppe	polarisierte,	depolarisierte,	Gesamtzahl
A	S_{4v} (Abb. 1)	5	17	22
B	S_{4v}	6	17	23
C	S_4 (Stosick)	8	17	25
D	C_{3v} (Mark)	9	11	20
exp. Befund:	gesichert	3	8	13
	fraglich		3	15

Man sieht, daß im Raman-Spektrum, offenbar wegen zufälliger Entartung, zu wenig Frequenzen beobachtet wurden, so daß mit keiner der ausgesprochenen Erwartungen Übereinstimmung zu erzielen ist. Jedoch ist sowohl der Befund über die Gesamtzahl der Raman-Linien als auch der über das Verhältnis der Zahl der depolarisierten zur Zahl der polarisierten noch am ehesten mit den Forderungen der Modelle A und B zu vereinbaren.

Ein etwas besseres Kriterium erhält man, wenn man sich auf die Betrachtung der hohen Frequenzen Nr. 12, 13, 16, 17 beschränkt, von denen drei depolarisiert und nur eine polarisiert ist. Ihrer Höhe nach können sie wohl nur als $\nu(NO)_2$-Schwingungen gedeutet werden. Nur das Modell A hat aber die Eigenschaft nur eine einzige polarisierte

Linie in diesem Frequenzgebiet zu fordern, während bei B, C, D je zwei zu erwarten sind. Da gleichrassige Frequenzen nicht miteinander entarten, ist es auch nicht angängig, die breite Linie Nr. 13 etwa als zu zwei polarisierten Schwingungen gehörig aufzufassen.

Um den Sachverhalt zu sichern, daß es sich bei den von WEISSBERGER und SÄNGEWALD in CCl_4-Lösung durchgeführten Messungen des Dipolmomentes ($\mu \sim 0$) um unverändertes Tetranitromethan handelt, wurde eine 50%ige Lösung spektroskopiert. Es ergab sich ein Spektrum, das der ungestörten Superposition der Spektren von CCl_4 und $C(NO_2)_4$ entspricht und für letzteres als Frequenzwerte lieferte: 193 (1), 352 (15b), 409 (8bv), 600 (6bv), 857 (12s), 996 (7sb), 1267 (12sb), 1340 (11), 1393 (00?), 1608 (10), 1640 (9). — Die Linie 227 fällt mit der CCl_4-Linie 217 zusammen. $C(NO_2)_4$ hat also in CCl_4-Lösung die gleiche Struktur wie als homogene Flüssigkeit.

Mit Hilfe der für Beobachtung bei tiefen Temperaturen bestimmten Apparatur (Steinheil-Spektrograph, vgl. KAHOVEC und WAGNER[1])) wurde auch festes Tetranitromethan untersucht. Wenn auch das gewonnene RAMAN-Spektrum in aufnahmetechnischer Hinsicht zu wünschen überließ, so waren doch die Hauptlinien einwandfrei meßbar und zeigten durch die Frequenzwerte 350, 404, 600, 854, 988, 1267, 1338, 1601, 1632 an, daß RAMAN-Spektrum und Molekülstruktur auch im kristallisierten Zustand, an dem die Röntgenuntersuchungen durchgeführt wurden, unverändert bleibt.

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten sowie der eine von uns (H.W.) für ein Forschungsstipendium, und wir haben der HELMHOLTZ-Gesellschaft für die Überlassung des Steinheil-Spektrographen zu danken.

[1]) L. KAHOVEC und J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 188.

225. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.